

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003)

PCT

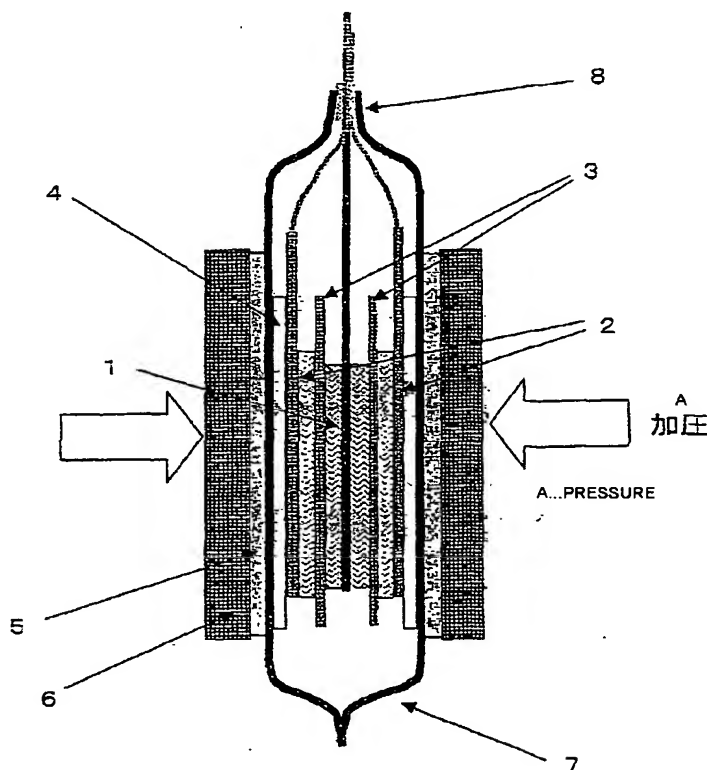
(10) 国際公開番号
WO 03/077350 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-0005 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/02741
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 7 日 (07.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- | | | |
|----------------|-------------------------------|----|
| 特願2002-63545 | 2002 年 3 月 8 日 (08.03.2002) | JP |
| 特願2002-63547 | 2002 年 3 月 8 日 (08.03.2002) | JP |
| 特願2002-240382 | 2002 年 8 月 21 日 (21.08.2002) | JP |
| 特願 2002-297359 | | |
| | 2002 年 10 月 10 日 (10.10.2002) | JP |
| 特願2003-3268 | 2003 年 1 月 9 日 (09.01.2003) | JP |
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大貫 正道 (ONUKE, Masamichi) [JP/JP]; 〒300-0332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP). 古田 土 稔 (KOTATO, Minoru) [JP/JP]; 〒300-0332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP). 今野 勲 (KONNO, Isao) [JP/JP]; 〒300-0332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP). 木下 信一 (KINOSHITA, Shinichi) [JP/JP]; 〒300-0332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号 三菱化学株式会社内 Ibaraki (JP). 島 紀子 (SHIMA, Noriko) [JP/JP]; 〒300-0332 茨城県稲敷

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称: 非水系電解液及びそれを用いたリチウム二次電池



(57) Abstract: A battery of large capacity that is excellent in storability, load, cycle and continuous charging characteristics and that minimizes gas evolution; and a nonaqueous electrolyte for use in the battery. In particular, a nonaqueous electrolyte comprising a nonaqueous organic solvent and, dissolved therein, a lithium salt, characterized in that the nonaqueous organic solvent contains at least one compound selected from among acid anhydrides and carbonic esters having an unsaturated bond and at least one compound selected from among sulfonic compounds and fluorinated aromatic compounds of C₉ or less; a lithium-ion secondary battery containing the same

(57) 要約: 本発明の課題は、高容量で、保存特性、負荷特性、サイクル特性及び連続充電特性に優れ、ガス発生量の少ない電池、並びにそれに用いられる非水系電解液を提供すること。本発明は、リチウム塩が非水系有機溶媒に溶解されてなる非水系電解液において、非水系有機溶媒が、酸無水物及び不飽和結合を有する炭酸エステルから選ばれる少なくとも1種の化合物、並びに、スルホン化合物及び炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする非水系電解液と、これを用いたリチウム二次電池。



郡 阿見町中央八丁目 3 番 1 号 三菱化学株式会社内
Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 2 8 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

非水系電解液及びそれを用いたリチウム二次電池

<技術分野>

本発明は、非水系電解液及びそれを用いたリチウム二次電池に関するものである。詳しくは、高容量で、連続充電後の放電特性、保存特性、負荷特性及びサイクル特性に優れ、かつガス発生量の少ない非水系電解液二次電池、並びにこれを提供する非水系電解液に関するものである。

<背景技術>

近年の電気製品の軽量化、小型化にともない、高いエネルギー密度を持つリチウム電池の開発が進められている。また、リチウム電池の適用分野が拡大するにつれて、その電池特性の改善が要望されている。

また、リチウム二次電池を停電時のバックアップ電源またはポータブル機器の電源として用いる場合には、通常、自己放電を補うため常時微弱電流を流し、充電状態に保持する連続充電（トリクル充電）方法が用いられる。

金属リチウムを負極とする二次電池には、充放電の繰り返しにより金属リチウムがデンドライト状に成長し、これが正極に達し電池内部での短絡が生じてしまうという問題があり、これが金属リチウムを負極とするリチウム二次電池を実用化する際の最大の障害となっている。これに対して、負極活物質にコークス、人造黒鉛または天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出することが可能な炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池では、リチウムがデンドライト状に成長しないため、電池寿命と安全性とを向上させることができる。特に、負極活物質に人造黒鉛や天然黒鉛等の黒鉛系炭素質材料を用いた非水系電解液二次電池は、高容量化の要求に応え得るものとして注目されている。

しかしながら、黒鉛系炭素質材料を用いた負極を有する二次電池は、充放電中に電極表面において電解液が分解するため、充放電効率の低下、サイクル特性の

低下、および発生したガスによる電池内圧の上昇等を引き起こすことがある。

ところで、電池を高容量化する方法として、電極の活物質量を増加させるため電極の集電体上に形成される電極層の空隙をなるべく減少させるべく、加圧して電極層を高密度化するのが一般的となっている。しかしながら、電池内の空隙を減少させると、電解液の分解で発生するガスがわずかであっても電池内圧は顕著に上昇してしまう。

したがって、リチウム二次電池については、電極表面における電解液の分解を抑制することが求められている。

黒鉛系負極を用いた非水系電解液二次電池の電解液の分解を抑制するために、ビニレンカーボネートおよびその誘導体等の分子内に炭素－炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含有する非水溶媒を用いることが提案されている（例えば、特許文献1参照）。この非水溶媒を用いると、不飽和結合を有する環状炭酸エステルが負極表面で還元分解されることにより形成される皮膜が、非水溶媒の過度の分解を抑制し、サイクル特性を向上させることができる。しかし、本発明者らが試験したところでは、分子内に炭素－炭素不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含有する非水溶媒を用いた二次電池は、優れたサイクル特性を示すものの連続充電を行うとガスの発生量が増加するという問題があることが判明した。これは、一定電圧で充電を継続する連続充電では、正極の活性が低下することがないので、ガスの発生量が低下しないためと考えられる。

こうした中で、従来より初期容量、レート特性、サイクル特性、高温保存特性、低温特性、連続充電特性、自己放電特性、過充電防止特性等を改良するために種々の添加剤を電解液に添加する方法が数多く報告されてきた。例えばサイクル特性を向上させる方法として、1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネート、プロピレングリコールジメタンスルホネート等の2価スルホネート化合物を添加すること（例えば、特許文献2及び3参照）、メタンスルホン酸メチル等のアルカンスルホン酸アルキル類（別名：アルキルアルカンスルホネート類）を含有させること（例えば、特許文献4参照）、ビス（トリアルキルシリル）スルフェート等のシリルスルフェート類を含有させることでサイクル容量が高くなること（例え

ば、特許文献5参照)が開示されている。また、電解液中に1, 4-チオキサン-1, 1-ジオキシドを含有させることにより、正極から溶出したコバルトと1, 4-チオキサン-1, 1-ジオキシドが錯体を形成して、コバルトイオンを安定化し、負極上へのコバルト析出が抑えられた結果、電解液の分解が抑制され、高温保存、高温充放電サイクル特性が向上すること(例えば、特許文献6参照)、サイクル特性や保存特性向上のために、分子量が500未満であり、窒素と硫黄が結合したNS構造を有する化合物を含むことを特徴とする電解質が報告されている(例えば、特許文献7参照)。

さらに、電池特性や安全性等を向上させるために、非水溶媒中にフッ素含有芳香族化合物を含有させることが知られている(例えば、特許文献8～13参照)。しかしながら、いずれにも、連続充電時のガス発生を抑制する方法に関する記載はない。

連続充電時の電池特性を向上させる方法としては、リン酸エステルを含有する電解液を用いた二次電池が提案されている(例えば、特許文献14参照)。しかし、本発明者らの試験によれば、この電池は連続充電後の電池特性が不十分なものである。

[特許文献1]

特開平8-45545号公報

[特許文献2]

特開2000-133304号公報

[特許文献3]

特開2001-313071号公報

[特許文献4]

特開平9-245834号公報

[特許文献5]

特開2001-176548号公報

[特許文献6]

特開2002-134170号公報

[特許文献 7]

特開 2002-280063 号公報

[特許文献 8]

特開平 10-112335 号公報

[特許文献 9]

特開平 11-329496 号公報

[特許文献 10]

特開 2000-106209 号公報

[特許文献 11]

特開 2001-185213 号公報

[特許文献 12]

特開 2001-256996 号公報

[特許文献 13]

特開 2002-83629 号公報

[特許文献 14]

特開平 11-233140 号公報

近年、リチウム二次電池に対する高性能化への要求はますます高くなっており、高容量・サイクル特性・高温保存特性・連続充電特性等の諸特性を、高い次元で共に達成することが求められている。なかでも連続充電特性の改善は、屋外でモバイル製品を利用する機会が増えていること及びオフィス向けノートパソコンの需要が拡大していることに伴い、最近特に要望が大きい。

オフィスでノートパソコンを使用する際、ほとんどの場合が AC アダプターを電源としており、パソコン中の二次電池は絶えず充電されている。こうした連続充電中においては電解液の分解によりガスが発生する。過充電等の異常時に内圧を検知して安全弁を作動させる円筒型電池においては、発生ガスが多いと連続充電時に安全弁が作動してしまうことになる。

また、安全弁のない角型電池においては、ガス量が多い場合は、外観上変化が

ないようにベアセルを大きめのケースに収納する必要が生じ、電池パック全体のエネルギー密度の低下につながる。さらに、ガスの発生が大量になれば、ケースが破裂する危険がある。

したがって、連続充電特性としては、試験後の回復容量が高く容量劣化が少ないことのみならず、充電時のガス発生を抑制することが強く求められている。しかしながら、これまで提案されてきた電解液は、連続充電特性等の電池特性改善をもたらさないことが多かった。

例えば、前記特許文献4で開示されているアルカンスルホン酸アルキル類を含有させた電解液を使用することで、充放電サイクルに伴う容量劣化は改善されるものの、その程度は小さく、また、連続充電特性改善には効果を発現しなかった。

また、特許文献5で開示されているシリルスルフェート類は、腐食性が高く電池集電体と反応するため、これらを電解液に含有させると、特に高温時における保存特性が悪化する。またシリルスルフェート類の毒性については不明な点が多いが、類似化合物であるジメチルスルフェートが強い腐食性及び中枢神経毒性を持つため特化則で規制されていることから推察すると、電解液に含有させるのは安全上大きな懸念がある。

1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシドを含有させた電解液（特許文献6）は、高温保存に伴う容量劣化は改善されるものの、その程度は小さく、また、連続充電特性改善には効果を全く発現しなかった。

さらに、特許文献7で開示されている1, 1'-スルホニルジイミダゾール、N-ビスメチルチオメチレン-p-トルエンスルホンアミド、1-p-トリルスルホニルピロールは、80℃以上の比較的高温での保存特性と、連続充電特性を共に向上させることはできていない。

したがって、高容量、高温保存特性、負荷特性、サイクル特性だけでなく、連続充電特性についても改良することが求められる。連続充電特性としては、容量劣化が少ないだけでなく、ガス発生を抑制することが強く求められる。

<発明の開示>

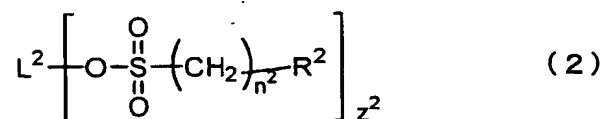
本発明者らは、上記目的を達成するために種々の検討を重ねた結果、特定の化合物を電解液中に含有させることによって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち本発明の要旨は、リチウム塩が非水系有機溶媒に溶解されてなる非水系電解液において、非水系有機溶媒が、酸無水物及び不飽和結合を有する炭酸エステルから選ばれる少なくとも1種の化合物、並びに、[A]及び[B]から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする非水系電解液、またこれを用いてなるリチウム二次電池に存する。

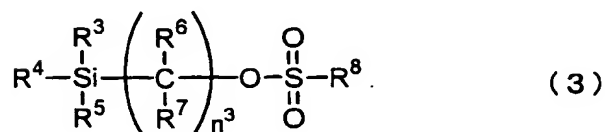
[A]: 下記(1)式～(5)式のいずれかで表されるスルホン化合物。



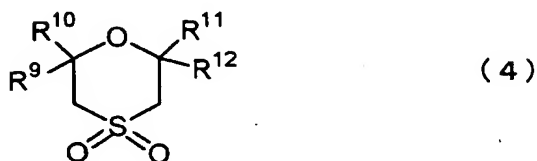
(式中、 L^1 は炭素原子と水素原子から構成された Z^1 価の連結基を表し、 R^1 は炭化水素基を表し、 Z^1 は3以上の整数である。)



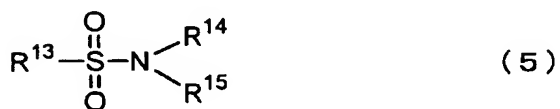
(式中、 L^2 は炭素原子と水素原子から構成された Z^2 価の連結基を表し、 R^2 はフッ素置換された脂肪族飽和炭化水素基を表し、 n^2 は1以上の整数、 Z^2 は2以上の整数である。)



(式中、 $R^3 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基、 R^8 は炭素数1～8の炭化水素基、 n^3 は0～4の整数を表す。)



(式中、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を表す。なお、 R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} は、それぞれ互いに結合して環を形成していてもよく、また R^{10} と R^{11} も互いに結合してもよい。)



(式中、 $R^{13} \sim R^{15}$ はそれぞれ独立して、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数2～12のアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数6～12のアリール基又はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数7～12のアラルキル基を表す、なお、 R^{14} と R^{15} は結合して含窒素脂肪族環を形成してもよく、 R^{13} と R^{14} は結合して環状構造を形成してもよい。)

[B]: 炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物。

酸無水物及び不飽和結合を有する炭酸エステルから選ばれる少なくとも1種の化合物、並びに、上記の[A]及び[B]から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有する電解液を用いると、サイクル特性に優れ、高容量を維持したまま、高温保存特性及び連続充電特性が向上する。具体的には、高温下にさらされた際の自己放電が起こりにくくなり、その後の回復容量も向上し、さらに長期間連続で充電した後の回復容量も大幅に向上させることができる。

本発明に係る電解液が、高温保存特性及び連続充電特性の向上をもたらす要因

の詳細は不明であるが、充電の初期に負極上に形成される界面保護皮膜（以下「SEI」ということがある）が熱的に安定であることが寄与していると考えられる。負極におけるリチウムと電解液との反応を抑制しているSEIが熱的に不安定であると、リチウムと電解液との反応が進行し容量劣化が起こる。飽和炭酸エステルに代表される非水系溶媒は充電初期時に還元されてSEIを形成するが、上記[A]及び[B]から選ばれる少なくとも1種の化合物がその際に、一部還元されてSEI中に取り込まれる。そして、上記[A]及び[B]から選ばれる少なくとも1種の化合物、並びに、酸無水物及び不飽和結合を有する炭酸エステルから選ばれる化合物双方の還元物が存在することでSEIがより強固になるものと推定される。また、上記[A]から選ばれる少なくとも1種の化合物を添加すると、充電初期時に還元されずに残ったものが酸として働き、正極活物質の塩基点を被覆することにより、二酸化炭素等のガス発生を伴う正極活物質と電解液の反応を抑制するものと考えられる。

<図面の簡単な説明>

図1は、本発明を実施したシート状のリチウム二次電池の構造を示す概略断面図である。

なお、図中の符号、1は正極、2は負極、3はセパレータ、4はPETフィルム、5はシリコンゴム、6はガラス板、7はラミネートフィルム、8は封止材付きリードである。

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明の実施の形態について詳述する。

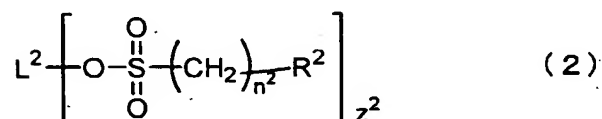
本発明に係る非水系電解液は、非水系有機溶媒にリチウム塩が溶解され、さらに[A]及び[B]から選ばれる少なくとも1種の化合物含有されているものである。

[A] スルホン化合物：

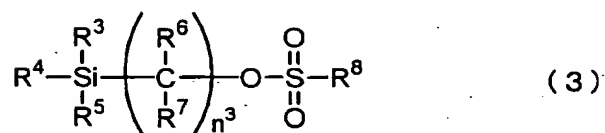
[A] 群のスルホン化合物は、下記(1)～(5)式から選ばれる。



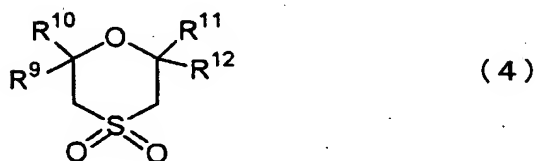
(式中、 L^1 は炭素原子と水素原子から構成された Z^1 価の連結基を表し、 R^1 は炭化水素基を表し、 Z^1 は3以上の整数である。)



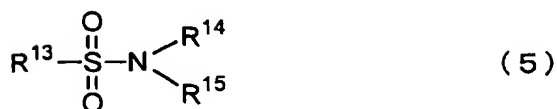
(式中、 L^2 は炭素原子と水素原子から構成された Z^2 価の連結基を表し、 R^2 はフッ素置換された脂肪族飽和炭化水素基を表し、 n^2 は1以上の整数、 Z^2 は2以上の整数である。)



(式中、 $R^3 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基、 R^8 は炭素数1～8の炭化水素基、 n^3 は0～4の整数を表す。)



(式中、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を表す。なお、 R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} は、それぞれ互いに結合して環を形成していてもよく、また R^{10} と R^{11} も互いに結合してもよい。)

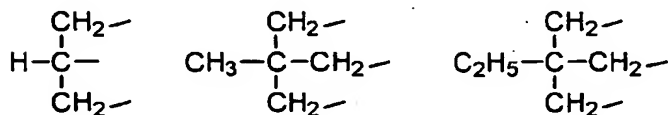


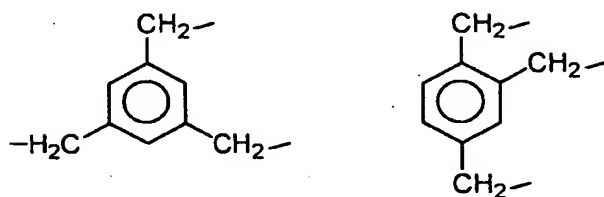
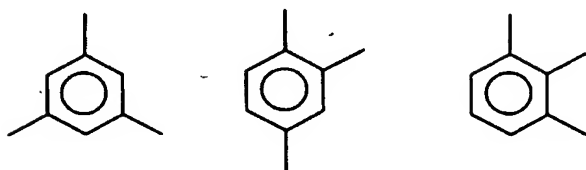
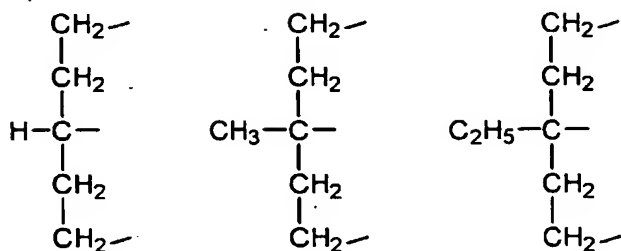
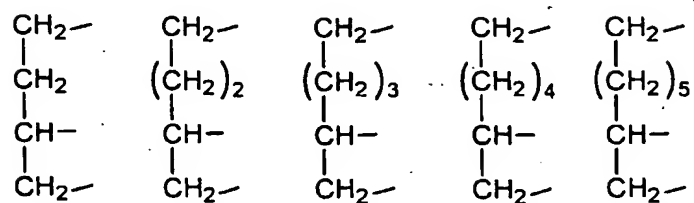
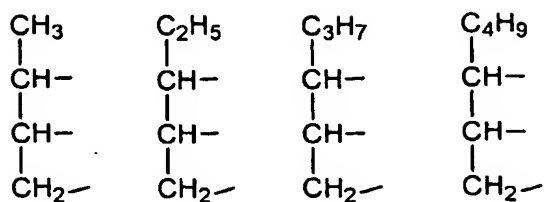
(式中、 $\text{R}^{13} \sim \text{R}^{15}$ はそれぞれ独立して、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数2～12のアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数6～12のアリール基又はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数7～12のアラルキル基を表す、なお、 R^{14} と R^{15} は結合して含窒素脂肪族環を形成してもよく、 R^{13} と R^{14} は結合して環状構造を形成してもよい。)

上記(1)式において、 R^1 は炭化水素基を表す。該炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の炭素数1～4のアルキル基、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基等の炭素数2～4のアルケニル基、フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基等の炭素数6～9のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7～8のアラルキル基等が挙げられ、好ましくはメチル基及びエチル基等の炭素数1～2のアルキル基、フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基、トリメチルフェニル基等の炭素数6～9のアリール基であり、より好ましくはメチル基及びトリル基である。

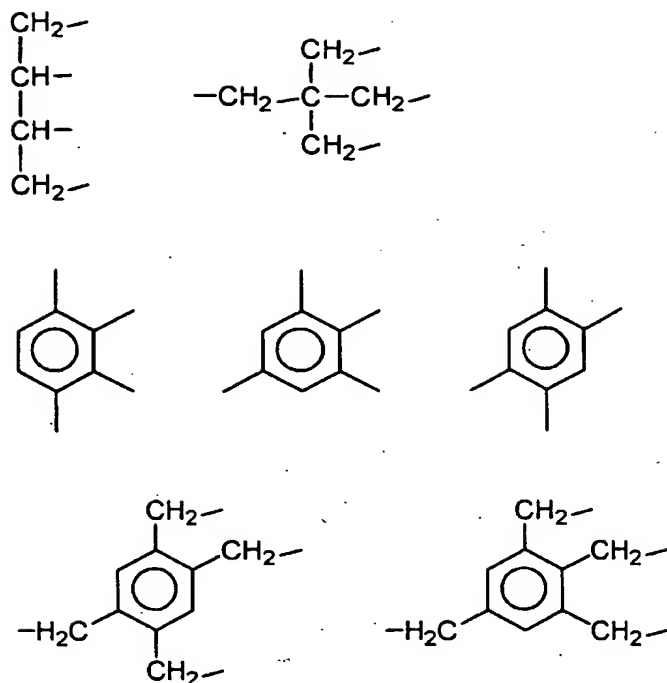
また、上記 Z^1 は3以上の整数を表わし、好ましくは3又は4である。また L^1 は炭素原子と水素原子とから構成された Z^1 価の連結基を表わす。連結基 L^1 を構成する炭素原子の数は3～12が好ましく、より好ましくは3～8である。

さて、上記 Z^1 が3の時、 L^1 は炭素原子と水素原子から構成された3価の連結基を表す。それらを以下に例示する。





また、 Z^1 が4の時、 L^1 は炭素原子と水素原子から構成された4価の連結基を表す。それらを以下に例示する。



上記(1)式で表される多価スルホネート化合物としては、例えば1, 2, 3-プロパントリオールトリメタンスルホネート、1, 2, 3-プロパントリオールトリエタンスルホネート、1, 2, 3-プロパントリオールトリプロパンスルホネート、1, 2, 3-プロパントリオールトリブタンスルホネート、1, 2, 3-プロパントリオールトリベンゼンスルホネート、1, 2, 3-プロパントリオールトリ-p-トルエンスルホネート、1, 2, 3-プロパントリオールトリ-4-エチルベンゼンスルホネート、1, 2, 3-プロパントリオールトリス-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、1, 2, 3-プロパントリオールトリ-2-メシチレンスルホネート等の1, 2, 3-プロパントリオールトリスルホネート類、1, 2, 3-ブタントリオールトリメタンスルホネート、1, 2, 3-ブタントリオールトリエタンスルホネート、1, 2, 3-ブタントリオールトリプロパンスルホネート、1, 2, 3-ブタントリオールトリブタンスルホネート、1, 2, 3-ブタントリオールトリベンゼンスルホネート、1, 2, 3-ブタントリオールトリ-p-トルエンスルホネート、1, 2, 3-ブタントリオールトリ-4-エチルベンゼンスルホネート、1, 2, 3-ブタントリオールトリ-

リス-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、1, 2, 3-ブタントリオールトリ-2-メシチレンスルホネート等の1, 2, 3-ブタントリオールトリスルホネート類、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネート、1, 2, 4-ブタントリオールトリエタンスルホネート、1, 2, 4-ブタントリオールトリプロパンスルホネート、1, 2, 4-ブタントリオールトリブタンスルホネート、1, 2, 4-ブタントリオールトリベンゼンスルホネート、1, 2, 4-ブタントリオールトリ-p-トルエンスルホネート、1, 2, 4-ブタントリオールトリ-4-エチルベンゼンスルホネート、1, 2, 4-ブタントリオールトリス-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、1, 2, 4-ブタントリオールトリ-2-メシチレンスルホネート等の1, 2, 4-ブタントリオールトリスルホネート類、1, 2, 5-ペンタントリオールトリメタンスルホネート、1, 2, 5-ペンタントリオールトリエタンスルホネート、1, 2, 5-ペンタントリオールトリプロパンスルホネート、1, 2, 5-ペンタントリオールトリベンゼンスルホネート、1, 2, 5-ペンタントリオールトリ-p-トルエンスルホネート等の1, 2, 5-ペンタントリオールトリスルホネート類、1, 2, 6-ヘキサントリオールトリメタンスルホネート、1, 2, 6-ヘキサントリオールトリエタンスルホネート、1, 2, 6-ヘキサントリオールトリプロパンスルホネート、1, 2, 6-ヘキサントリオールトリベンゼンスルホネート、1, 2, 6-ヘキサントリオールトリ-p-トルエンスルホネート等の1, 2, 6-ヘキサントリオールトリスルホネート類、1, 2, 3-ヘプタントリオールトリメタンスルホネート、1, 2, 3-ヘプタントリオールトリエタンスルホネート、1, 2, 3-ヘプタントリオールトリプロパンスルホネート、1, 2, 3-ヘプタントリオールトリベンゼンスルホネート、1, 2, 3-ヘプタントリオールトリ-p-トルエンスルホネート等の1, 2, 3-ヘプタントリオールトリスルホネート類、1, 2, 7-ヘプタントリオールトリメタンスルホネート、1, 2, 7-ヘプタントリオールトリエタンスルホネート、1, 2, 7-ヘプタントリオールトリプロパンスルホネート、1, 2, 7-ヘプタントリオールトリベンゼンスルホネート、1, 2, 7-ヘプタントリオールトリ-p-トルエンスルホネート等の1,

2, 7-ヘプタントリオールトリスルホネート類、1, 2, 8-オクタントリオールトリメタンスルホネート、1, 2, 8-オクタントリオールトリエタンスルホネート、1, 2, 8-オクタントリオールトリプロパンスルホネート、1, 2, 8-オクタントリオールトリベンゼンスルホネート、1, 2, 8-オクタントリオールトリ-p-ートルエンスルホネート等の1, 2, 8-オクタントリオールトリスルホネート類、トリメチロールエタントリメタンスルホネート、トリメチロールエタントリエタンスルホネート、トリメチロールエタントリプロパンスルホネート、トリメチロールエタントリブタンスルホネート、トリメチロールエタントリベンゼンスルホネート、トリメチロールエタントリ-p-ートルエンスルホネート、トリメチロールエタントリ-4-エチルベンゼンスルホネート、トリメチロールエタントリス-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、トリメチロールエタントリ-2-メシチレンスルホネート等のトリメチロールエタントリスルホネート類、トリメチロールプロパントリメタンスルホネート、トリメチロールプロパントリエタンスルホネート、トリメチロールプロパントリプロパンスルホネート、トリメチロールプロパントリブタンスルホネート、トリメチロールプロパントリベンゼンスルホネート、トリメチロールプロパントリ-p-ートルエンスルホネート、トリメチロールプロパントリ-4-エチルベンゼンスルホネート、トリメチロールプロパントリ-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、トリメチロールプロパントリ-2-メシチレンスルホネート等のトリメチロールプロパントリスルホネート類、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリメタンスルホネート、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリエタンスルホネート、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリプロパンスルホネート、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリブタンスルホネート、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリベンゼンスルホネート、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリ-p-ートルエンスルホネート、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリ-4-エチルベンゼンスルホネート、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリ-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリ-2-メ

シチレンスルホネート等の3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリスルホネート類、1, 2, 4-ベンゼントリオールトリメタンスルホネート、1, 2, 4-ベンゼントリオールトリエタンスルホネート、1, 2, 4-ベンゼントリオールトリプロパンスルホネート、1, 2, 4-ベンゼントリオールトリベンゼンスルホネート、1, 2, 4-ベンゼントリオールトリ-p-ートルエンスルホネート等の1, 2, 4-ベンゼントリオールトリスルホネート類等の3価スルホネート類；1, 2, 3, 4-ブタンテトラールテトラメタンスルホネート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラールテトラエタンスルホネート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラールテトラプロパンスルホネート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラールテトラベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラールテトラ-p-ートルエンスルホネート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラールテトラ-4-エチルベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラールテトラキス-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート等の1, 2, 3, 4-ブタンテトラールテトラスルホネート類、ペンタエリスリトールテトラメタンスルホネート、ペンタエリスリトールテトラエタンスルホネート、ペンタエリスリトールテトラプロパンスルホネート、ペンタエリスリトールテトラベンゼンスルホネート、ペンタエリスリトールテトラ-p-ートルエンスルホネート、ペンタエリスリトールテトラ-4-エチルベンゼンスルホネート、ペンタエリスリトールテトラキス-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート等のペンタエリスリトールテトラスルホネート類等の4価スルホネート類が挙げられる。

好ましくは1, 2, 3-プロパントリオールトリメタンスルホネート、1, 2, 3-プロパントリオールトリエタンスルホネート、1, 2, 3-プロパントリオールトリベンゼンスルホネート、1, 2, 3-プロパントリオールトリ-p-ートルエンスルホネート等の1, 2, 3-プロパントリオールトリスルホネート類、1, 2, 3-ブタントリオールトリメタンスルホネート、1, 2, 3-ブタントリオールトリエタンスルホネート、1, 2, 3-ブタントリオールトリベンゼンスルホネート、1, 2, 3-ブタントリオールトリ-p-ートルエンスルホネート等の1, 2, 3-ブタントリオールトリスルホネート類、1, 2, 4-ブタント

リオールトリメタンスルホネート、1, 2, 4-ブタントリオールトリエタンスルホネート、1, 2, 4-ブタントリオールトリベンゼンスルホネート、1, 2, 4-ブタントリオールトリ-p-トルエンスルホネート等の1, 2, 4-ブタントリオールトリスルホネート類、トリメチロールプロパントリメタンスルホネート、トリメチロールプロパントリエタンスルホネート、トリメチロールプロパントリベンゼンスルホネート、トリメチロールプロパントリ-p-トルエンスルホネート等のトリメチロールプロパントリスルホネート類、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリメタンスルホネート、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリエタンスルホネート、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリベンゼンスルホネート、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリ-p-トルエンスルホネート等の3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリスルホネート類等の3価スルホネート類、1, 2, 3, 4-ブタンテトラールテトラメタンスルホネート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラールテトラエタンスルホネート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラールテトラベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4-ブタンテトラールテトラ-p-トルエンスルホネート等の1, 2, 3, 4-ブタンテトラールテトラスルホネート類、ペンタエリスリトールテトラメタンスルホネート、ペンタエリスリトールテトラエタンスルホネート、ペンタエリスリトールテトラベンゼンスルホネート、ペンタエリスリトールテトラ-p-トルエンスルホネート等のペンタエリスリトールテトラスルホネート類等の4価スルホネート類である。

より好ましくは1, 2, 3-プロパントリオールトリメタンスルホネート、1, 2, 3-プロパントリオールトリ-p-トルエンスルホネート、1, 2, 3-ブタントリオールトリメタンスルホネート、1, 2, 3-ブタントリオールトリベンゼンスルホネート、1, 2, 3-ブタントリオールトリ-p-トルエンスルホネート、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネート、1, 2, 4-ブタントリオールトリ-p-トルエンスルホネート、トリメチロールプロパントリメタンスルホネート、トリメチロールプロパントリ-p-トルエンスルホネート、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリメタンスルホネート、3

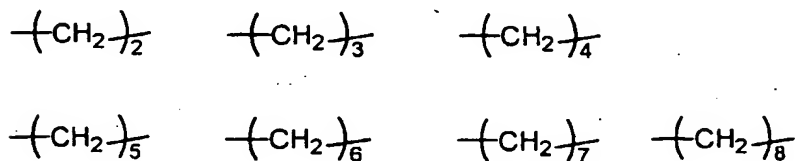
ーメチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリ-*p*-トルエンスルホネート等の3価のメタンスルホネート類及び*p*-トルエンスルホネート類である。

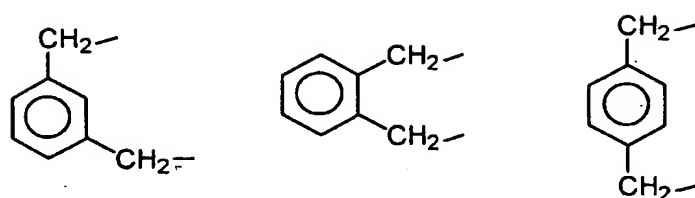
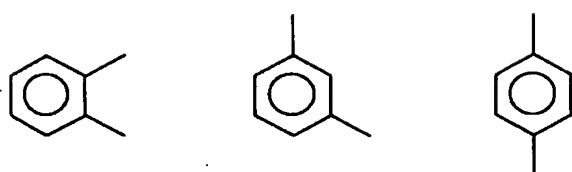
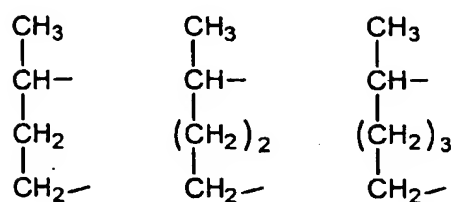
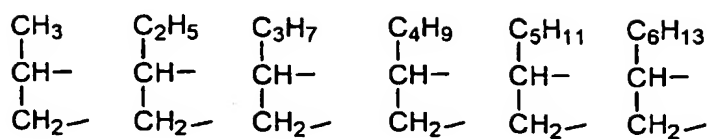
上記(2)式において、 R^2 はフッ素置換された脂肪族飽和炭化水素基を表す。脂肪族飽和炭化水素基におけるフッ素置換の程度については、一部の水素原子がフッ素原子で置換されていればよく、また全ての水素原子がフッ素原子で置換されていてもよい。これらを例示すると、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロデシル基等の直鎖パーフルオロアルキル基、パーフルオロ-1-メチルエチル基、パーフルオロ-3-メチルブチル基、パーフルオロ-5-メチルヘキシル基、パーフルオロ-7-メチルオクチル基等の分岐パーフルオロアルキル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタフルオロブチル基、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6-ドデカフルオロヘキシル基等の部分フッ素置換直鎖アルキル基、1, 1, 1, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロピル基、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)エチル基等の部分フッ素置換分岐アルキル基等が挙げられる。

また上記 n^2 は1以上の整数を表し、好ましくは1~6の整数、より好ましくは1又は2である。

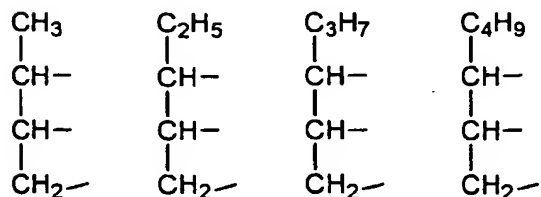
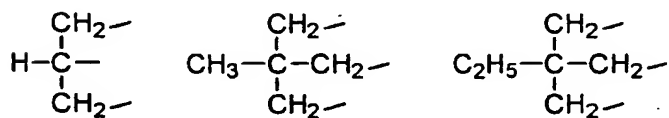
また、上記 Z^2 は2以上の整数を表し、好ましくは2~4の整数である。また L^2 は炭素原子と水素原子とから構成された Z^2 価の連結基を表わす。連結基 L^2 を構成する炭素原子の数は3~12が好ましく、より好ましくは3~8である。

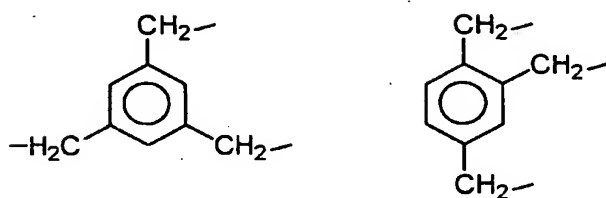
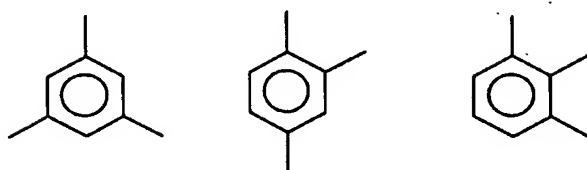
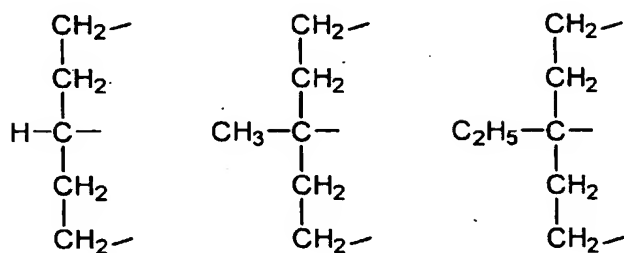
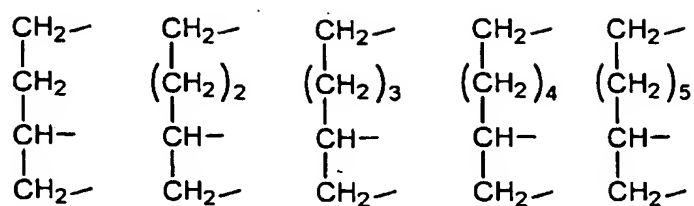
Z^2 が2の時、 L^2 は炭素原子と水素原子とから構成された2価の連結基を表す。それらを以下に例示する。



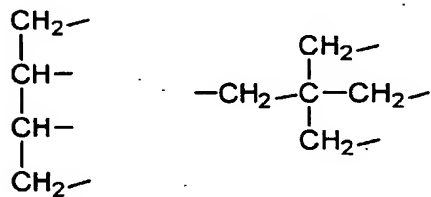


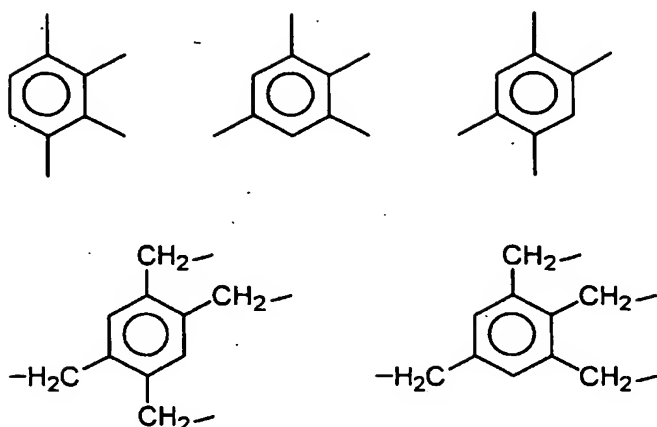
また、 Z^2 が 3 の時、 L^2 は炭素原子と水素原子とから構成された 3 価の連結基を表す。それらを以下に例示する。





また、 Z^2 が 4 の時、 L^2 は炭素原子と水素原子とから構成された 4 価の連結基を表す。それらを以下に例示する。





(2) 式で表されるフッ素含有スルホネート化合物としては、例えば、エタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、エタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート)、エタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンスルホネート)、エタンジオールビス(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホネート)、エタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブタンスルホネート)、エタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンタンスルホネート)、エタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロヘプタンスルホネート)、エタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロヘプタンスルホネート)、エタンジオールビス(2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタンスルホネート)、エタンジオールビス(3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブタンスルホネート)、エタンジオールビス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサンスルホネート)、エタンジオールビス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクタンスルホネート)、エタンジオールビス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデカンスルホネート)、エタンジオールビス{2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)エタンスルホネート}、エタンジオールビス{2-(パーフルオロ

ー5ーメチルヘキシル) エタンスルホネート}、エタンジオールビス {2ー (パーフルオロー5ーメチルオクチル) エタンスルホネート}、エタンジオールビス {2ー (パーフルオロー5ーメチルオクチル) エタンスルホネート}、エタンジオールビス (4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7ーノナフルオロヘプタンスルホネート)、エタンジオールビス (7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10ーノナフルオロデカンスルホネート)等のエタンジオールジスルホネート類、1, 2ープロパンジオールビス (2, 2, 2ートリフルオロエタンスルホネート)、1, 2ープロパンジオールビス (2, 2, 3, 3, 3ーペンタフルオロプロパンスルホネート)、1, 2ープロパンジオールビス (2, 2, 3, 3, 4, 4, 4ーヘプタフルオロブタンスルホネート)、1, 2ープロパンジオールビス (2, 2, 3, 3ーテトラフルオロプロパンスルホネート)、1, 2ープロパンジオールビス (2, 2, 3, 3, 4, 4ーヘキサフルオロブタンスルホネート)、1, 2ープロパンジオールビス (2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5ーオクタフルオロペンタンスルホネート)、1, 2ープロパンジオールビス (2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7ーデカフルオロヘプタンスルホネート)、1, 2ープロパンジオールビス (2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9ーヘキサデカフルオロヘプタンスルホネート)、1, 2ープロパンジオールビス (2, 2, 3, 4, 4, 4ーヘキサフルオロブタンスルホネート)、1, 2ープロパンジオールビス (3, 3, 4, 4, 4ーペンタフルオロブタンスルホネート)、1, 2ープロパンジオールビス (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6ーノナフルオロヘキサンスルホネート)、1, 2ープロパンジオールビス (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8ートリデカフルオロオクタンスルホネート)、1, 2ープロパンジオールビス (3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10ーヘプタデカフルオロデカンスルホネート)、1, 2ープロパンジオールビス {2ー (パーフルオロー3ーメチルブチル) エタンスルホネート}、1, 2ープロパンジオールビス {2ー (パーフルオロー5ーメチルヘキシル) エタンスルホネート}、1, 2ープロパンジオールビス {2ー (パーフルオロー5ーメチルオクチル) エタンスルホネート}

ート)、1, 2-プロパンジオールビス(2-(パーフルオロ-5-メチルオクチル)エタンスルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロヘプタンスルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナフルオロデカンスルホネート)等の1, 2-プロパンジオールジスルホネート類、1, 3-プロパンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロノナンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデカンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)エタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)エタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2-(パーフルオロ-5-メチルオクチル)エタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2-(パーフルオロ-5-メチルオクチル)エタンスルホネ

ート)、1, 3-プロパンジオールビス(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロヘプタンスルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナフルオロデカンスルホネート)等の1, 3-プロパンジオールジスルホネート類、1, 2-ブタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールビス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサンスルホネート)、1, 2-ブタンジオールビス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデカンスルホネート)等の1, 2-ブタンジオールジスルホネート類、1, 3-ブタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールビス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサンスルホネート)、1, 3-ブタンジオールビス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデカンスルホネート)等の1, 3-ブタンジオールジスルホネート類、1, 4-ブタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7-ドデカフルオロヘプタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6,

7, 7, 8, 8, 9, 9-ヘキサデカフルオロノナンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(3, 3, 4, 4, 4-ペンタフルオロブタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデカンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス{2-(パーフルオロ-3-メチルブチル)エタンスルホネート}、1, 4-ブタンジオールビス{2-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)エタンスルホネート}、1, 4-ブタンジオールビス{2-(パーフルオロ-5-メチルオクチル)エタンスルホネート}、1, 4-ブタンジオールビス{2-(パーフルオロ-5-メチルオクチル)エタンスルホネート}、1, 4-ブタンジオールビス(4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7-ノナフルオロヘブタンスルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス(7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ノナフルオロデカンスルホネート)等の1, 4-ブタンジオールジスルホネート類、1, 4-ベンゼンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、1, 4-ベンゼンジオールビス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート)、1, 4-ベンゼンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンスルホネート)、1, 4-ベンゼンジオールビス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサンスルホネート)、1, 4-ベンゼンジオールビス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデカンスルホネート)等の1, 4-ベンゼンジオールジスルホネート類等の2価スルホネート化合物; 1, 2, 3-プロパントリオールトリス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、1, 2, 3-プロパントリオールトリス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート)、1, 2, 3-プロパントリオールトリス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブ

タンシルホネート)、1, 2, 3-プロパントリオールトリス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサンスルホネート)、1, 2, 3-プロパントリオールトリス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデカンスルホネート)等の1, 2, 3-プロパントリオールトリスルホネート類、1, 2, 3-ブタントリオールトリス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、1, 2, 3-ブタントリオールトリス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート)、1, 2, 3-ブタントリオールトリス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンスルホネート)、1, 2, 3-ブタントリオールトリス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサンスルホネート)、1, 2, 3-ブタントリオールトリス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデカンスルホネート)等の1, 2, 3-ブタントリオールトリスルホネート類、1, 2, 4-ブタントリオールトリス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、1, 2, 4-ブタントリオールトリス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート)、1, 2, 4-ブタントリオールトリス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンスルホネート)、1, 2, 4-ブタントリオールトリス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサンスルホネート)、1, 2, 4-ブタントリオールトリス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデカンスルホネート)等の1, 2, 4-ブタントリオールトリスルホネート類、トリメチロールエタントリス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、トリメチロールエタントリス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート)、トリメチロールエタントリス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンスルホネート)、トリメチロールエタントリス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサンスルホネート)、トリメチロールエタントリス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデカンスルホネート)等のトリメチロールエタントリスルホネ

ート類、トリメチロールプロパントリス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、トリメチロールプロパントリス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート)、トリメチロールプロパントリス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンスルホネート)、トリメチロールプロパントリス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサンスルホネート)、トリメチロールプロパントリス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデカンスルホネート)等のトリメチロールプロパントリスルホネート類、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート)、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンスルホネート)、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサンスルホネート)、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデカンスルホネート)等の3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリスルホネート類、1, 2, 4-ベンゼントリオールトリス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、1, 2, 4-ベンゼントリオールトリス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート)、1, 2, 4-ベンゼントリオールトリス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンスルホネート)、1, 2, 4-ベンゼントリオールトリス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサンスルホネート)、1, 2, 4-ベンゼントリオールトリス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデカンスルホネート)等の1, 2, 4-ベンゼントリオールトリスルホネート類等の3価スルホネート化合物; 1, 2, 3, 4-ブタンテトラールテトラキス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラールテトラキス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネ

ート)、1, 2, 3, 4-ブタンテトロールテトラキス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンシルホネート)、1, 2, 3, 4-ブタンテトロールテトラキス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサシルホネート)、1, 2, 3, 4-ブタンテトロールテトラキス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデカンシルホネート)等の1, 2, 3, 4-ブタンテトロールテトラシルホネート類、ペンタエリスリトールテトラキス(2, 2, 2-トリフルオロエタンシルホネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンシルホネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンシルホネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロヘキサシルホネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 9, 9, 10, 10, 10-ヘプタデカフルオロデカンシルホネート)等のペンタエリスリトールテトラシルホネート類等の4価シルホネート化合物が挙げられる。

好ましくは、エタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンシルホネート)、エタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンシルホネート)、エタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンシルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンシルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンシルホネート)、1, 2-プロパンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンシルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンシルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンシルホネート)、1, 3-プロパンジオールビス(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンシルホネート)、1, 2-ブタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンシルホネート)、1, 2-ブタンジオールビス(2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンシルホネート)、1, 2-ブタンジオール

ビス (2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンシルホネート)、1, 3-ブタンジオールビス (2, 2, 2-トリフルオロエタンシルホネート)、1, 3-ブタンジオールビス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンシルホネート)、1, 3-ブタンジオールビス (2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンシルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス (2, 2, 2-トリフルオロエタンシルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンシルホネート)、1, 4-ブタンジオールビス (2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブタンシルホネート) 等の2価パーフルオロアルキルメタンシルホネート化合物; 1, 2, 3-プロパントリオールトリス (2, 2, 2-トリフルオロエタンシルホネート)、1, 2, 3-プロパントリオールトリス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンシルホネート)、1, 2, 3-ブタントリオールトリス (2, 2, 2-トリフルオロエタンシルホネート)、1, 2, 3-ブタントリオールトリス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンシルホネート)、1, 2, 4-ブタントリオールトリス (2, 2, 2-トリフルオロエタンシルホネート)、1, 2, 4-ブタントリオールトリス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンシルホネート)、トリメチロールエタントリス (2, 2, 2-トリフルオロエタンシルホネート)、トリメチロールエタントリス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンシルホネート)、トリメチロールプロパントリス (2, 2, 2-トリフルオロエタンシルホネート)、トリメチロールプロパントリス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンシルホネート)、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリス (2, 2, 2-トリフルオロエタンシルホネート)、3-メチルペンタン-1, 3, 5-トリオールトリス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンシルホネート) 等の3価パーフルオロアルキルメタンシルホネート化合物; 1, 2, 3, 4-ブタンテトラオールテトラキス (2, 2, 2-トリフルオロエタンシルホネート)、1, 2, 3, 4-ブタンテトラオールテトラキス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンシルホネート)、ペンタエリスリトールテトラキス (2, 2, 2-トリフルオロエタンシルホネート)、ペンタエリスリト

ールテトラキス (2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロパンスルホネート) 等の4価パーフルオロアルキルメタンスルホネート化合物である。

前記 (3) 式において、 $R^3 \sim R^5$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を表す。炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の炭素数1～8のアルキル基、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基等の炭素数2～8のアルケニル基、フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基等の炭素数6～8のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7～8のアラルキル基が挙げられる。中でも、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～4のアルケニル基が好ましく、より好ましいのは炭素数1～4のアルキル基である。

R^6 及び R^7 は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を表す。炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基等の炭素数1～8のアルキル基、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基等の炭素数2～8のアルケニル基、フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基等の炭素数6～8のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7～8のアラルキル基が挙げられる。中でも、水素原子、炭素数1～3のアルキル基、炭素数2～4のアルケニル基、フェニル基、トリル基、ベンジル基又はフェネチル基が好ましく、より好ましいのは水素原子又はメチル基である。

R^8 は、炭素数1～8の炭化水素基を表す。炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の炭素数1～8のアルキル基、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基等の炭素数2～8のアルケニル基、フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基等の炭素数6～8のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7～8のアラルキル基が挙げられる。中でも、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～4のアルケニル基、フェニル基又はトリル基が好ましく、より好ましいのは、メチル基、エチル基、フェニル基又はトリル基である。

n^3 は0～4の整数、好ましくは0～2の整数、より好ましくは0を表す。

(3) 式で表される化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。

(i) シリル (アルキル) メタンスルホネート類: トリメチルシリルメタンスルホネート、トリエチルシリルメタンスルホネート、トリプロピルシリルメタンスルホネート、トリイソプロピルシリルメタンスルホネート、トリブチルシリルメタンスルホネート、トリイソブチルシリルメタンスルホネート、トリ α -ブチルシリルメタンスルホネート、トリヘキシルシリルメタンスルホネート、トリフェニルシリルメタンスルホネート、トリベンジルシリルメタンスルホネート、エチルジメチルシリルメタンスルホネート、ジメチルプロピルシリルメタンスルホネート、ジメチルイソプロピルシリルメタンスルホネート、ブチルジメチルシリルメタンスルホネート、 α -ブチルジメチルシリルメタンスルホネート、ジメチルオクチルシリルメタンスルホネート、ジエチルイソプロピルシリルメタンスルホネート、オクチルジイソプロピルシリルメタンスルホネート、ジメチルフェニルシリルメタンスルホネート、ジメチルフェネチルシリルメタンスルホネート、ベンジルジメチルシリルメタンスルホネート、ビニルジメチルシリルメタンスルホネート、アリルジメチルシリルメタンスルホネート、トリメチルシリルメチルメタンスルホネート、1- (トリメチルシリル) エチルメタンスルホネート、2- (トリメチルシリル) エチルメタンスルホネート、3- (トリメチルシリル) プロピルメタンスルホネート等が挙げられる。

これらのなかでは、トリメチルシリルメタンスルホネート、トリエチルシリルメタンスルホネート、トリプロピルシリルメタンスルホネート、トリイソプロピルシリルメタンスルホネート、トリブチルシリルメタンスルホネート、トリイソブチルシリルメタンスルホネート、トリ α -ブチルシリルメタンスルホネート、エチルジメチルシリルメタンスルホネート、ジメチルプロピルシリルメタンスルホネート、ジメチルイソプロピルシリルメタンスルホネート、ブチルジメチルシリルメタンスルホネート、 α -ブチルジメチルシリルメタンスルホネート、ジエチルイソプロピルシリルメタンスルホネート等の $R^3 \sim R^5$ がいずれも炭素数 1~4 のアルキル基であり、 $n^3 = 0$ であるトリアルキルシリルメタンスルホネート類が好ましい。

(ii) シリル (アルキル) エタンスルホネート類: トリメチルシリルエタン

スルホネート、トリエチルシリルエタンスルホネート、トリプロピルシリルエタンスルホネート、トリイソプロピルシリルエタンスルホネート、トリブチルシリルエタンスルホネート、トリイソブチルシリルエタンスルホネート、トリ α -ブチルシリルエタンスルホネート、トリヘキシルシリルエタンスルホネート、トリフェニルシリルエタンスルホネート、トリベンジルシリルエタンスルホネート、エチルジメチルシリルエタンスルホネート、ジメチルプロピルシリルエタンスルホネート、ジメチルイソプロピルシリルエタンスルホネート、ブチルジメチルシリルエタンスルホネート、 α -ブチルジメチルシリルエタンスルホネート、ジメチルオクチルシリルエタンスルホネート、ジエチルイソプロピルシリルエタンスルホネート、オクチルジイソプロピルシリルエタンスルホネート、ジメチルフェニルシリルエタンスルホネート、ジメチルフェネチルシリルエタンスルホネート、ベンジルジメチルシリルエタンスルホネート、ビニルジメチルシリルエタンスルホネート、アリルジメチルシリルエタンスルホネート、トリメチルシリルメチルエタンスルホネート、1-(トリメチルシリル)エチルエタンスルホネート、2-(トリメチルシリル)エチルエタンスルホネート、3-(トリメチルシリル)プロピルエタンスルホネート等が挙げられる。

これらのなかでは、トリメチルシリルエタンスルホネート、トリエチルシリルエタンスルホネート、トリプロピルシリルエタンスルホネート、トリイソプロピルシリルエタンスルホネート、トリブチルシリルエタンスルホネート、トリイソブチルシリルエタンスルホネート、トリ α -ブチルシリルエタンスルホネート、エチルジメチルシリルエタンスルホネート、ジメチルプロピルシリルエタンスルホネート、ジメチルイソプロピルシリルエタンスルホネート、ブチルジメチルシリルエタンスルホネート、 α -ブチルジメチルシリルエタンスルホネート、ジエチルイソプロピルシリルエタンスルホネート等の $R^3 \sim R^5$ がいずれも炭素数1~4のアルキル基であり、 $n^3 = 0$ であるトリアルキルシリルエタンスルホネート類が好ましい。

(iii) シリル (アルキル) プロパンスルホネート類: トリメチルシリルプロパンスルホネート、トリエチルシリルプロパンスルホネート、トリプロピルシ

リルプロパンスルホネート、トリイソプロピルシリルプロパンスルホネート、トリブチルシリルプロパンスルホネート、トリイソブチルシリルプロパンスルホネート、トリ ϵ -ブチルシリルプロパンスルホネート、トリヘキシルシリルプロパンスルホネート、トリフェニルシリルプロパンスルホネート、トリベンジルシリルプロパンスルホネート、エチルジメチルシリルプロパンスルホネート、ジメチルプロピルシリルプロパンスルホネート、ジメチルイソプロピルシリルプロパンスルホネート、ブチルジメチルシリルプロパンスルホネート、 ϵ -ブチルジメチルシリルプロパンスルホネート、ジメチルオクチルシリルプロパンスルホネート、ジエチルイソプロピルシリルプロパンスルホネート、オクチルジイソプロピルシリルプロパンスルホネート、ジメチルフェニルシリルプロパンスルホネート、ジメチルフェネチルシリルプロパンスルホネート、ベンジルジメチルシリルプロパンスルホネート、ビニルジメチルシリルプロパンスルホネート、アリルジメチルシリルプロパンスルホネート、トリメチルシリルメチルプロパンスルホネート、1-（トリメチルシリル）エチルプロパンスルホネート、2-（トリメチルシリル）エチルプロパンスルホネート、3-（トリメチルシリル）プロピルプロパンスルホネート等が挙げられる。

(iv) シリル（アルキル）ブタンスルホネート類：トリメチルシリルブタンスルホネート、トリエチルシリルブタンスルホネート、トリプロピルシリルブタンスルホネート、トリイソプロピルシリルブタンスルホネート、トリブチルシリルブタンスルホネート、トリイソブチルシリルブタンスルホネート、トリ ϵ -ブチルシリルブタンスルホネート、トリヘキシルシリルブタンスルホネート、トリフェニルシリルブタンスルホネート、トリベンジルシリルブタンスルホネート、エチルジメチルシリルブタンスルホネート、ジメチルプロピルシリルブタンスルホネート、ジメチルイソプロピルシリルブタンスルホネート、ブチルジメチルシリルブタンスルホネート、 ϵ -ブチルジメチルシリルブタンスルホネート、ジメチルオクチルシリルブタンスルホネート、ジエチルイソプロピルシリルブタンスルホネート、オクチルジイソプロピルシリルブタンスルホネート、ジメチルフェニルシリルブタンスルホネート、ジメチルフェネチルシリルブタンスルホネート、

ベンジルジメチルシリルブタンスルホネート、ビニルジメチルシリルブタンスルホネート、アリルジメチルシリルブタンスルホネート、トリメチルシリルメチルブタンスルホネート、1-（トリメチルシリル）エチルブタンスルホネート、2-（トリメチルシリル）エチルブタンスルホネート、3-（トリメチルシリル）プロピルブタンスルホネート等が挙げられる。

(v) シリル（アルキル）ベンゼンスルホネート類：トリメチルシリルベンゼンスルホネート、トリエチルシリルベンゼンスルホネート、トリプロピルシリルベンゼンスルホネート、トリイソプロピルシリルベンゼンスルホネート、トリブチルシリルベンゼンスルホネート、トリイソブチルシリルベンゼンスルホネート、トリtert-ブチルシリルベンゼンスルホネート、トリヘキシルシリルベンゼンスルホネート、トリフェニルシリルベンゼンスルホネート、トリベンジルシリルベンゼンスルホネート、エチルジメチルシリルベンゼンスルホネート、ジメチルプロピルシリルベンゼンスルホネート、ジメチルイソプロピルシリルベンゼンスルホネート、ブチルジメチルシリルベンゼンスルホネート、tert-ブチルジメチルシリルベンゼンスルホネート、ジメチルオクチルシリルベンゼンスルホネート、ジエチルイソプロピルシリルベンゼンスルホネート、オクチルジイソプロピルシリルベンゼンスルホネート、ジメチルフェニルシリルベンゼンスルホネート、ジメチルフェニルエチルシリルベンゼンスルホネート、ベンジルジメチルシリルベンゼンスルホネート、ビニルジメチルシリルベンゼンスルホネート、アリルジメチルシリルベンゼンスルホネート、トリメチルシリルメチルベンゼンスルホネート、1-（トリメチルシリル）エチルベンゼンスルホネート、2-（トリメチルシリル）エチルベンゼンスルホネート、3-（トリメチルシリル）プロピルベンゼンスルホネート等が挙げられる。

これらのなかでは、トリメチルシリルベンゼンスルホネート、トリエチルシリルベンゼンスルホネート、トリプロピルシリルベンゼンスルホネート、トリイソプロピルシリルベンゼンスルホネート、トリブチルシリルベンゼンスルホネート、トリイソブチルシリルベンゼンスルホネート、トリtert-ブチルシリルベンゼンスルホネート、エチルジメチルシリルベンゼンスルホネート、ジメチルプロピルシ

リルベンゼンスルホネート、ジメチルイソプロピルシリルベンゼンスルホネート、ブチルジメチルシリルベンゼンスルホネート、*t*-ブチルジメチルシリルベンゼンスルホネート、ジエチルイソプロピルシリルベンゼンスルホネート等の $R^3 \sim R^5$ がいずれも炭素数1～4のアルキル基であり、 $n^3 = 0$ であるトリアルキルシリルベンゼンスルホネート類が挙げられる。

(v i) シリル (アルキル) - *p*-トルエンスルホネート類：トリメチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、トリエチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、トリプロピルシリル-*p*-トルエンスルホネート、トリーソプロピルシリル-*p*-トルエンスルホネート、トリブチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、トリーソブチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、トリ*t*-ブチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、トリヘキシルシリル-*p*-トルエンスルホネート、トリフェニルシリル-*p*-トルエンスルホネート、トリベンジルシリル-*p*-トルエンスルホネート、エチルジメチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、ジメチルプロピルシリル-*p*-トルエンスルホネート、ジメチルイソプロピルシリル-*p*-トルエンスルホネート、ブチルジメチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、*t*-ブチルジメチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、ジメチルオクチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、ジエチルイソプロピルシリル-*p*-トルエンスルホネート、オクチルジイソプロピルシリル-*p*-トルエンスルホネート、ジメチルフェニルシリル-*p*-トルエンスルホネート、ジメチルフェネチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、ベンジルジメチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、ビニルジメチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、アリルジメチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、トリメチルシリルメチル-*p*-トルエンスルホネート、1-(トリメチルシリル)エチル-*p*-トルエンスルホネート、2-(トリメチルシリル)エチル-*p*-トルエンスルホネート、3-(トリメチルシリル)プロピル-*p*-トルエンスルホネート等が挙げられる。

これらのなかでは、トリメチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、トリエチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、トリプロピルシリル-*p*-トルエンスルホネート、トリーソプロピルシリル-*p*-トルエンスルホネート、トリブチルシ

リル-*p*-トルエンスルホネート、トリイソブチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、トリ-*t*-ブチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、エチルジメチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、ジメチルプロピルシリル-*p*-トルエンスルホネート、ジメチルイソプロピルシリル-*p*-トルエンスルホネート、ブチルジメチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、*t*-ブチルジメチルシリル-*p*-トルエンスルホネート、ジエチルイソプロピルシリル-*p*-トルエンスルホネート等の $R^3 \sim R^5$ がいずれも炭素数1~4のアルキル基であり、 $n^3 = 0$ であるトリアルキルシリル-*p*-トルエンスルホネート類が好ましい。

(vii) シリル (アルキル) -4-エチルベンゼンスルホネート類：トリメチルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、トリエチルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、トリプロピルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、トリイソプロピルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、トリブチルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、トリ-*t*-ブチルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、トリヘキシルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、トリフェニルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、トリベンジルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、エチルジメチルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、ジメチルプロピルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、ジメチルイソプロピルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、ブチルジメチルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、*t*-ブチルジメチルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、ジメチルオクチルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、ジエチルイソプロピルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、オクチルジイソプロピルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、ジメチルフェニルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、ジメチルフェネチルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、ベンジルジメチルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、ビニルジメチルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、アリルジメチルシリル-4-エチルベンゼンスルホネート、トリメチルシリルメチル-4-エチルベンゼンスルホネート、1-(トリメチルシリル)エチル-4-エチルベンゼンスルホネート

ト、2-（トリメチルシリル）エチル-4-エチルベンゼンスルホネート、3-（トリメチルシリル）プロピル-4-エチルベンゼンスルホネート等が挙げられる。

（v i i i）シリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート類：トリメチルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、トリエチルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、トリプロピルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、トリイソプロピルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、トリブチルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、トリイソブチルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、トリヘキシルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、トリフェニルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、トリベンジルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、エチルジメチルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、ジメチルプロピルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、ジメチルイソプロピルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、ブチルジメチルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、t-ブチルジメチルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、ジメチルオクチルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、ジエチルイソプロピルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、オクチルジイソプロピルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、ジメチルフェニルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、ジメチルフェネチルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、ベンジルジメチルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、ビニルジメチルシリル-3, 5-メチルベンゼンスルホネート、アリルジメチルシリル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、トリメチルシリルメチル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、1-（トリメチルシリル）エチル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、2-（トリメチルシリル）エチル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート、3-（トリメチルシリル）プロピル-3, 5-ジメチルベンゼンスルホネート等が挙げられる。

なお、(3)式で表される化合物の分子量は、通常400以下、好ましくは300以下である。分子量が大きすぎると電解液に対する溶解性が悪くなり、連続充電特性の改善という本発明の効果を十分に発現できない恐れがある。

前記(4)式において、 $R^9 \sim R^{12}$ は、それぞれ独立して、水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を表す。炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の炭素数1～8のアルキル基、ビニル基、イソプロペニル基、アリル基等の炭素数2～8のアルケニル基、フェニル基、トリル基、エチルフェニル基、ジメチルフェニル基等の炭素数6～8のアリール基、ベンジル基、フェネチル基等の炭素数7～8のアラルキル基が挙げられる。中でも、水素原子、炭素数1～4のアルキル基又は炭素数2～4のアルケニル基が好ましく、より好ましいのは水素原子、メチル基又はエチル基である。

R^9 と R^{10} 、又は R^{11} と R^{12} が互いに結合して環を形成する場合には、 R^9 と R^{10} 、又は R^{11} と R^{12} が結合している炭素を含め、炭素数3～8、好ましくは5～6の脂肪族炭化水素環を形成する。 R^{10} と R^{11} が互いに結合する場合、その結合としては、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ などが挙げられるが、好ましいのは単結合である。

(4)式で表される化合物の具体例としては、以下のものが挙げられる。なかでも好ましいのは、1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド誘導体類である。

(ix) 1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド誘導体類：1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド($R^9 \sim R^{12}=H$)、3-メチル-1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド($R^9 =$ メチル基、 $R^{10} \sim R^{12}=H$)、3-エチル-1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド($R^9 =$ エチル基、 $R^{10} \sim R^{12}=H$)、3-プロピル-1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド($R^9 =$ プロピル基、 $R^{10} \sim R^{12}=H$)、3-ブチル-1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド($R^9 =$ ブチル基、 $R^{10} \sim R^{12}=H$)、3, 5-ジメチル-1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド(R^9 と $R^{11}=$ メチル基、 R^{10} と $R^{12}=H$)、3, 5-ジエチル-1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド(R^9 と $R^{11}=$ エチル基、 R^{10} と $R^{12}=H$)、3-エチル-5-メチル-1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオ

キシド (R^9 = エチル基、 R^{11} = メチル基、 R^{10} と R^{12} = H)、3-フェニル-1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド (R^9 = フェニル基、 $R^{10} \sim R^{12}$ = H)、3-ビニル-1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド (R^9 = ビニル基、 $R^{10} \sim R^{12}$ = H)、3-アリル-1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド (R^9 = アリル基、 $R^{10} \sim R^{12}$ = H)、3-ベンジル-1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド (R^9 = ベンジル基、 $R^{10} \sim R^{12}$ = H) 等が挙げられる。

これらのなかでも、1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド、3-メチル-1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド、3-エチル-1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド、3, 5-ジメチル-1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド等の、 $R^9 \sim R^{12}$ がそれぞれ、水素原子、メチル基又はエチル基である1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド誘導体類が好ましく、特に好ましいのは、1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシド、3-メチル-1, 4-チオキサソ-1, 1-ジオキシドである。

(x) 3, 4-エポキシテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド誘導体類：3, 4-エポキシテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド (R^{10} と R^{11} が単結合を形成、 R^9 と R^{12} = H)、1-メチル-6-オキサ-3-チア-ビシクロ (3. 1. 0) ヘキサソ-3, 3-ジオキシド (R^{10} と R^{11} が単結合を形成、 R^9 = メチル基、 R^{12} = H)、1-エチル-6-オキサ-3-チア-ビシクロ (3. 1. 0) ヘキサソ-3, 3-ジオキシド (R^{10} と R^{11} が単結合を形成、 R^9 = エチル基、 R^{12} = H)、1-プロピル-6-オキサ-3-チア-ビシクロ (3. 1. 0) ヘキサソ-3, 3-ジオキシド (R^{10} と R^{11} が単結合を形成、 R^9 = プロピル基、 R^{12} = H)、1-ブチル-6-オキサ-3-チア-ビシクロ (3. 1. 0) ヘキサソ-3, 3-ジオキシド (R^{10} と R^{11} が単結合を形成、 R^9 = ブチル基、 R^{12} = H)、1, 5-ジメチル-6-オキサ-3-チア-ビシクロ (3. 1. 0) ヘキサソ-3, 3-ジオキシド (R^{10} と R^{11} が単結合を形成、 R^9 と R^{12} = メチル基)、1, 5-ジエチル-6-オキサ-3-チア-ビシクロ (3. 1. 0) ヘキサソ-3, 3-ジオキシド (R^{10} と R^{11} が単結合を形成、 R^9 と R^{12} = エチル基) 等が挙げられる。

これらのなかでは、3, 4-エポキシテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシド、1-メチル-6-オキサー-3-チアービシクロ(3, 1, 0)ヘキサン-3, 3-ジオキシド、1, 5-ジメチル-6-オキサー-3-チアービシクロ(3, 1, 0)ヘキサン-3, 3-ジオキシド等のテトラヒドロチオフェンの3位と4位がそれぞれメチル基で置換されていてもよい3, 4-エポキシテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシドが好ましく、特に3, 4-エポキシテトラヒドロチオフェン-1, 1-ジオキシドが好ましい。

なお、(4)式で表される化合物の分子量は、通常250以下、好ましくは180以下である。分子量が大きすぎると電解液に対する溶解性が悪くなり、高温保存特性及び連続充電特性の改善という本発明の効果を十分に発現できない恐れがある。

前記(5)式において、 $R^{13} \sim R^{15}$ はそれぞれ独立して、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1~12のアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数2~12のアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数6~12のアリール基又はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数7~12のアラルキル基を表す。

炭素数1~12のアルキル基としてはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基等が挙げられる。なかでも好ましいのは炭素数1~8、特に炭素数1~4のアルキル基である。

炭素数2~12のアルケニル基としてはビニル基、プロペニル基等が挙げられるが、炭素数2~8、特に炭素数2~4のものが好ましい。

炭素数6~12のアリール基としては、フェニル基、トリル基、キシリル基等が挙げられ、なかでもフェニル基が好ましい。

炭素数7~12のアラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

これらのアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基は、水素原子の一部または全部がフッ素原子で置換されていてもよいが、フッ素原子で置換さ

れていないものが好ましい。

なお、 R^{14} と R^{15} は結合して含窒素脂肪族環を形成してもよく、含窒素脂肪族環としては、ピロリジン、ピペリジンなどが挙げられる。

また、 R^{13} と R^{14} は結合して、環状構造を形成してもよく、環状構造としては、スルタム類が挙げられる。

(5) 式で表される化合物の具体例としては、N, N-ジメチルメタンスルホンアミド、N, N-ジエチルメタンスルホンアミド、N, N-ジプロピルメタンスルホンアミド、N-メチル-N-エチルメタンスルホンアミド、N-メチル-N-ベンジルメタンスルホンアミド、1-メタンスルホニルピロリジン、1-メタンスルホニルピペリジン、N, N-ビストリフルオロメチルメタンスルホンアミド等のメタンスルホンアミド類；N, N-ジエチルエタンスルホンアミド、N, N-ジメチルエタンスルホンアミド、N-メチル-N-エチルエタンスルホンアミド等のエタンスルホンアミド類；N, N-ジメチルビニルスルホンアミド等のビニルスルホンアミド類；N, N-ジメチルベンゼンスルホンアミド、N, N-ジエチルベンゼンスルホンアミド、N, N-ジプロピルベンゼンスルホンアミド、N, N-ジブチルベンゼンスルホンアミド等のベンゼンスルホンアミド類；N, N-ジメチルトリフルオロメタンスルホンアミド、N, N-ビストリフルオロメチルトリフルオロメタンスルホンアミド等のトリフルオロメタンスルホンアミド類；N, N-ジメチルペンタフルオロエタンスルホンアミド等のペンタフルオロエタンスルホンアミド類；N-メチルプロパンスルタム、N-エチルプロパンスルタム、N-ブチルプロパンスルタム、N-メチルブタンスルタム、N-エチルブタンスルタム、N-プロピルブタンスルタム等のスルタム類等が挙げられる。

これらの中でも、メタンスルホンアミド類、エタンスルホンアミド類が好ましく、発生ガス量が少なく、かつ、高温保存後の残存容量が高いので、N, N-ジメチルメタンスルホンアミド、N, N-ジエチルメタンスルホンアミド、N, N-ジエチルエタンスルホンアミド、N, N-ジメチルエタンスルホンアミドが特に好ましい。

[B] 炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物：

炭素数 9 以下のフッ素含有芳香族化合物としては、フルオロベンゼン、1, 2-ジフルオロベンゼン、1, 3-ジフルオロベンゼン、1, 4-ジフルオロベンゼン、1, 2, 3-トリフルオロベンゼン、1, 2, 4-トリフルオロベンゼン、1, 3, 5-トリフルオロベンゼン、1, 2, 3, 4-テトラフルオロベンゼン、1, 2, 3, 5-テトラフルオロベンゼン、1, 2, 4, 5-テトラフルオロベンゼン、ペンタフルオロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、2-フルオロトルエン、3-フルオロトルエン、4-フルオロトルエン、2, 3-ジフルオロトルエン、2, 4-ジフルオロトルエン、2, 5-ジフルオロトルエン、2, 6-ジフルオロトルエン、3, 4-ジフルオロトルエン、ベンゾトリフルオライド、2-フルオロベンゾトリフルオライド、3-フルオロベンゾトリフルオライド、4-フルオロベンゾトリフルオライド、3-フルオロ-*o*-キシレン、4-フルオロ-*o*-キシレン、2-フルオロ-*m*-キシレン、5-フルオロ-*m*-キシレン、2-メチルベンゾトリフルオライド、3-メチルベンゾトリフルオライド、4-メチルベンゾトリフルオライド、オクタフルオロトルエン等が挙げられる。中でもフルオロベンゼン、1, 2-ジフルオロベンゼン、1, 3-ジフルオロベンゼン、1, 4-ジフルオロベンゼン、2-フルオロトルエン、3-フルオロトルエンが好ましく、特にフルオロベンゼンが好ましい。

フッ素含有芳香族化合物の炭素数が 10 以上になると、負荷特性が低下してしまうので好ましくない。

上記の [A] 及び [B] から選ばれる少なくとも 1 種の化合物（以下、「添加剤」と略すことがある）は、それぞれを単独で使用しても、2 種類以上を混合して使用してもよい。その際、同一系統の化合物群の中から組み合わせて使用しても、異なる系統の化合物群の中から組み合わせて使用することもできる。

添加剤の添加量は特に限定されないが、その全量は通常非水系電解液の 0. 01 重量%以上を占める。これより少量であると、高温保存性、連続充電特性などを向上させることができない。好ましくは 0. 05 重量%以上、より好ましくは 0. 1 重量%以上、特に好ましくは 0. 3 重量%以上となるように含有させる。逆に、非水系電解液に占める添加剤の比率が大きすぎると、イオン伝導度が低下

してレート特性などの電池特性が低下するので、その上限は添加剤の化学種にもよるが、通常15重量%以下、好ましくは10重量%以下であり、より好ましくは7重量%以下、特に好ましくは5重量%以下、更に添加剤として[A]から選ばれる少なくとも1種の化合物を使用する場合は、3重量%以下とするのが更に好ましい。

なお、添加剤として[A]の(1)式又は(2)式で表される化合物を使用する場合、添加剤の全含有量が、非水系電解液の0.01~15重量%を占めることがより好ましく、更に好ましくは0.1~7重量%であり、3重量%以下とするのが最も好ましい。[A]の(3)式で表される化合物を使用する場合、添加剤の全含有量は、非水系電解液の0.01~15重量%を占めることがより好ましく、更に、3重量%以下が最も好ましい。[A]の(4)式で表される化合物を使用する場合は、添加剤の全含有量が、非水系電解液の0.01~10重量%を占めることがより好ましく、最も好ましくは0.1~2.5重量%である。[A]の(5)式で表される化合物を使用する場合は、添加剤の全含有量が、非水系電解液の0.01~5重量%を占めることがより好ましい。また、添加剤として[B]の化合物を使用する場合は、添加剤の全含有量が、非水系溶媒の0.01~10重量%を占めることがより好ましい。

本発明に係る非水系電解液は、上記添加剤の他に、酸無水物及び不飽和結合を有する炭酸エステルから選ばれる少なくとも1種の化合物を非水系有機溶媒中に含有する。

酸無水物としては、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタコン酸、無水イタコン酸、無水ジグリコール酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物及びフェニルコハク酸無水物等のカルボン酸無水物が挙げられる。

不飽和結合を有する炭酸エステルは、分子内に炭素-炭素二重結合を有するものの、又は炭素-炭素三重結合を有するものであれば特に制限はされず、鎖状又は環状のいずれであってもよい。

不飽和結合を有する炭酸エステルとしては、ビニレンカーボネート、メチルビ

ニレンカーボネート、エチルビニレンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、4, 5-ジエチルビニレンカーボネート、フルオロビニレンカーボネート、トリフルオロメチルビニレンカーボネート、フェニルビニレンカーボネート、4, 5-ジフェニルビニレンカーボネート等のビニレンカーボネート化合物；ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-エチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4-n-プロピル-4-ビニルエチレンカーボネート、5-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート、4, 4-ジビニルエチレンカーボネート、4, 5-ジビニルエチレンカーボネート、フェニルエチレンカーボネート、4, 5-ジフェニルエチレンカーボネート等のビニルエチレンカーボネート化合物；4, 4-ジメチル-5-メチレンエチレンカーボネート、4, 4-ジエチル-5-メチレンエチレンカーボネート等のメチレンエチレンカーボネート化合物；ジフェニルカーボネート、メチルフェニルカーボネート、t-ブチルフェニルカーボネート等のフェニルカーボネート化合物；ジビニルカーボネート、メチルビニルカーボネート等のビニルカーボネート化合物；ジアリルカーボネート、アリルメチルカーボネート等のアリルカーボネート化合物等が挙げられる。

これらの中でも、ビニレンカーボネート化合物、芳香環又は炭素-炭素不飽和結合を有する置換基で置換されたエチレンカーボネート化合物等の不飽和環状炭酸エステルが好ましく、中でもビニレンカーボネート、4, 5-ジメチルビニレンカーボネート、4, 5-ジフェニルビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、4-メチル-4-ビニルエチレンカーボネート又は4, 5-ジビニルエチレンカーボネートが好ましく、特に好ましいのはビニレンカーボネート又はビニルエチレンカーボネートである。

これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよい。その際、同一系統の化合物群の中から組み合わせて使用しても、異なる化合物群の中から組み合わせて使用することもできる。

分子内に酸無水物及び不飽和結合を有する炭酸エステルから選ばれる少なくとも1種の化合物を電解液に含有させることにより、電池のサイクル特性を向上さ

せることができる。その理由は明かではないが、負極の表面に安定な保護被膜を形成することができるためと推測される。含有量が少ないとこの特性が十分に向上しない。なお、酸無水物及び分子内に不飽和結合を有する炭酸エステルから選ばれる少なくとも1種の化合物を電解液中に含有させると、一般に連続充電時においてガスの発生量が増加するという問題があるが、前述した添加剤化合物と併用するとガス発生量の増加を抑制することができる。しかし、含有量が多すぎると高温保存時にガスが発生し、電池の内圧が上昇することがあるので、含有量は下記の範囲にするのが好ましい。

非水系電解液中における酸無水物及び分子内に不飽和結合を有する炭酸エステルから選ばれる少なくとも1種の化合物の割合は、通常0.01重量%以上、好ましくは0.05重量%以上、特に好ましくは0.1重量%以上、最も好ましくは0.3重量%以上であり、通常10重量%以下、好ましくは8重量%以下、特に好ましくは5重量%以下、最も好ましくは4重量%以下である。

なお、添加剤として[A]の(4)式で表される化合物を使用する場合、非水系電解液中における酸無水物及び／又は分子内に不飽和結合を有する炭酸エステルの割合は0.01～10重量%であることがより好ましく、最も好ましくは0.3～5重量%である。[A]の(5)式で表される化合物を使用する場合、非水系電解液中における酸無水物及び／又は分子内に不飽和結合を有する炭酸エステルの割合は0.01～8重量%であることがより好ましい。[B]の化合物を使用する場合、非水系溶媒中における酸無水物及び／又は分子内に不飽和結合を有する炭酸エステルの割合は0.01～8重量%であることがより好ましい。

本発明において、非水系電解液の主成分は、常用の非水系電解液と同じく、リチウム塩及びこれを溶解する非水系有機溶媒である。

リチウム塩としては、この用途に用い得ることが知られているものであれば特に制限はなく、任意のものをを用いることができ、具体的には以下のものが挙げられる。

1) 無機リチウム塩: LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 等の無機フッ化物塩、 LiAlCl_4 等の無機塩化物塩、 LiClO_4 、 LiBrO_4 、 Li

IO_4 等の過ハロゲン酸塩。

2) 有機リチウム塩： LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸塩、 LiCF_3COO 等のパーフルオロアルカンカルボン酸塩、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CO})_2$ 等のパーフルオロアルカンカルボンイミド塩、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 等のパーフルオロアルカンスルホンイミド塩、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸メチド、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、等のパーフルオロアルカン基を有する有機リン酸塩、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等パーフルオロアルカン基を有する有機ホウ酸塩などの含フッ素有機リチウム塩。

リチウム塩は単独で用いても、2種以上を混合して用いても良い。これらの中で、特に、溶媒に溶けやすく、かつ高い解離度を示す LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ からなる群から選ばれるリチウム塩が好適に用いられ、特に LiPF_6 又は LiBF_4 が好ましい。また、 LiPF_6 又は LiBF_4 等の無機リチウム塩と、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、または $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩とを併用すると、連続充電時のガス発生が抑制されたり、高温保存した後の劣化が少なくなるので好ましい。特に電解液中のリチウム塩中、 LiPF_6 又は LiBF_4 が70～98重量%を占め、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、または $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ から選ばれる含フッ素有機リチウム塩が30～2重量%占めるものが好ましい。

なお、非水溶媒がγ-ブチロラクトンを55容量%以上含むものである場合には、 LiBF_4 がリチウム塩全体の50重量%以上を占めることが好ましい。リチウム塩中、 LiBF_4 が50～95重量%、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 及び $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ よりなる群から選ばれるリチウム塩が5～50重量%占めるものが特に好ましい。

非水系電解液中のリチウム塩の濃度は、非水系電解液に対して、通常0.5モ

ル／リットル以上、好ましくは0.75モル／リットル以上であり、通常3モル／リットル以下、好ましくは2モル／リットル以下、より好ましくは1.75モル／リットル以下の範囲である。濃度が低すぎると電解液の電気伝導率が不十分であり、濃度が高すぎると粘度上昇のため電気伝導率が低下し、また、低温での析出が起こりやすくなり、電池の性能が低下する傾向がある。

非水系有機溶媒としても、従来から非水電解液の溶媒として提案されているものの中から、適宜選択して用いることができる。例えば、鎖状飽和炭酸エステル類、環状飽和炭酸エステル類、鎖状エステル類、環状エステル（ラクトン化合物）類、鎖状エーテル類、環状エーテル類、含硫黄有機溶媒、含リン有機溶媒などが挙げられ、なかでも高いイオン導電性を発現させる溶媒として、通常、鎖状飽和炭酸エステル類、環状飽和炭酸エステル類、鎖状エステル類、環状エステル類、鎖状エーテル類、環状エーテル類、含リン有機溶媒が好ましい。これらは、好ましくは総炭素数が3～9である。

これらの具体例としては以下のようなものが挙げられる。

1) 鎖状飽和炭酸エステル類：ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチル-n-プロピルカーボネート、エチル-n-プロピルカーボネート等の炭素数1～4のアルキル基を有する鎖状飽和炭酸エステルが挙げられる。これらの中では、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートが好ましい。

2) 環状飽和炭酸エステル類：エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の炭素数2～4のアルキレン基を有する環状飽和炭酸エステルが挙げられ、これらの中では、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。

3) 鎖状エーテル類：ジメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル等が挙げられる。

4) 環状エーテル類：テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン等が挙げられる。

5) 鎖状エステル類：ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピ

オン酸エチル、酪酸メチル等が挙げられる。

6) 環状エステル類：γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等が挙げられる。

7) 含磷有機溶媒：リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸ジメチルエチル、リン酸メチルジエチル、リン酸エチレンメチル、リン酸エチレンエチル等が挙げられる。

これらは単独で用いても、2種類以上を併用してもよいが、2種以上の化合物を併用するのが好ましい。例えば、環状飽和炭酸エステル類や環状エステル類等の高誘電率溶媒と、鎖状飽和炭酸エステル類や鎖状エステル等の低粘度溶媒とを併用するのが好ましい。

非水溶媒の好ましい組合せの一つは、環状飽和炭酸エステル類と鎖状飽和炭酸エステル類を主体とする組合せである。なかでも、非水溶媒に占める環状飽和炭酸エステル類と鎖状飽和炭酸エステル類との合計が、90容量%以上、好ましくは95容量%以上であり、かつ環状飽和炭酸エステル類と鎖状飽和炭酸エステル類との容量比が20:80~45:55のものである。この混合溶媒に、リチウム塩と前述の添加剤等を含有させた非水系電解液は、サイクル特性と大電流放電特性およびガス発生抑制のバランスがよくなるので好ましい。

非水溶媒のなかで、好ましいものの他の一つとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン及びγ-バレロラクトンよりなる群から選ばれた有機溶媒を60容量%以上含有するものである。この混合溶媒にリチウム塩と前述の添加剤を含有させた非水系電解液は、高温で使用しても溶媒の蒸発や液漏れが少なくなる。なかでも、非水溶媒に占めるエチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンとの合計が、80容量%以上、好ましくは90容量%以上、より好ましくは95容量%以上であり、かつエチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンとの容量比が5:95~45:55であるもの、又は非水溶媒に占めるエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの合計が、80容量%以上、好ましくは90容量%以上、より好ましくは95容量%以上であり、かつエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートの容量比が30:70~60:4

0であるものが好ましい。この混合溶媒にリチウム塩と前述の添加剤を含有させた非水系電解液を用いると、高温保存時でのガス発生が少なくなり、サイクル特性と大電流放電特性等のバランスがよくなるので好ましい。

また、非水溶媒として含燐有機溶媒を用いるのも好ましい。含燐有機溶媒を非水溶媒中に、通常10容量%以上、好ましくは10～80容量%となるように含有させると、電解液の燃焼性を低下させることができる。特に、含燐有機溶媒と、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン及びジアルキルカーボネートよりなる群から選ばれた非水溶媒を組み合わせて用いると、サイクル特性と大電流放電特性とのバランスがよくなるので好ましい。

なお、本明細書において、非水溶媒の容量は25℃での測定値であるが、エチレンカーボネートのように25℃で固体のものは融点での測定値を用いる。

本発明に係る非水系電解液は、本発明の効果を損ねない範囲で、従来公知の過充電防止剤、脱酸剤、脱水剤などの種々の助剤を含有していてもよい。

過充電防止剤としては、ビフェニル、アルキルビフェニル、ターフェニル、ターフェニルの部分水素化体、シクロヘキシルベンゼン、t-ブチルベンゼン、t-アミルベンゼン、ジフェニルエーテル、ジベンゾフラン等の芳香族化合物；2-フルオロビフェニル、o-シクロヘキシルフルオロベンゼン、p-シクロヘキシルフルオロベンゼン等の前記芳香族化合物の部分フッ素化物；2,4-ジフルオロアニソール、2,5-ジフルオロアニソール及び2,6-ジフルオロアニソール等の含フッ素アニソール化合物などが挙げられる。非水系電解液中における過充電防止剤の割合は、通常0.1重量%以上で、5重量%以下である。過充電防止剤を含有させることにより、過充電等のときに電池の破裂・発火を抑制することができる。

他の助剤としては、フルオロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、エリスリタンカーボネート及びスピロビスジメチレンカーボネート等の炭酸エステル化合物；酢酸ビニル、アジピン酸ジビニル、酢酸アリル等のカルボン酸エステル化合物；ジメチルサルファイト、エチレンサルファイト、

1, 3-プロパンスルトン、1, 4-ブタンスルトン、メタンスルホン酸メチル、メタンスルホン酸2-プロピニル、スルホラン、スルホレン、ジメチルスルホン、ジビニルスルホン、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジフェニルジスルフィド及び1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネート等の含硫黄化合物；1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリドン、3-メチル-2-オキサゾリジノン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン及びN-メチルスクシイミド等の含窒素化合物；ヘプタン、オクタン、シクロヘプタン等の炭化水素化合物などが挙げられる。

非水系電解液中におけるこれらの助剤の割合は、通常0.1重量以上で、5重量%以下である。これらの助剤を含有することにより、高温保存後の容量維持特性やサイクル特性を向上させることができる。

本発明に係る非水系電解液は、非水系有機溶媒に、リチウム塩、前述の添加剤、酸無水物及び不飽和結合を有する炭酸エステルから選ばれる化合物、並びに必要なに応じて他の化合物を溶解することにより調製することができる。非水系電解液の調製に際しては、各原料は、予め脱水しておくのが好ましい。通常50ppm以下、好ましくは30ppm以下まで脱水するのがよい。

本発明に係る非水系電解液は、二次電池用、特にリチウム二次電池用の電解液として用いるのに好適である。以下、この電解液を用いた本発明に係るリチウム二次電池について説明する。

本発明に係るリチウム二次電池は、電解液以外は従来公知のリチウム二次電池と同様であり、通常、正極と負極とが本発明に係る非水系電解液が含浸されている多孔膜を介してケースに収納されている。従って、本発明に係る二次電池の形状は特に制限されるものではなく、円筒型、角型、ラミネート型、コイン型、大型等のいずれであってもよい。本発明に係るリチウム二次電池は、前述のように連続充電状態におけるガス発生量が少ないので、過充電等の異常時に電池内圧の上昇により作動する電流遮断装置を備えた電池の連続充電状態での電流遮断装置の異常作動を防止することができる。また、外装体の厚みが0.4mm以下で、外装体の材質が金属アルミニウムまたはアルミニウム合金を主体とした電池にお

いては、電池内圧の上昇による電池のフクレという問題が生じやすいが、本発明に係るリチウム二次電池では、ガス発生が少ないので、このような問題が生ずるのを防止することができる。

負極活物質としては、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料；酸化錫、酸化珪素等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料；リチウム金属；種々のリチウム合金などを用いることができる。これらの負極活物質は、単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。

リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料としては、黒鉛や黒鉛の表面を黒鉛に比べて非晶質の炭素で被覆したものが好ましい。

黒鉛は、学振法によるX線回折で求めた格子面（002面）のd値（層間距離）が0.335～0.338nm、特に0.335～0.337nmであるものが好ましい。また、学振法によるX線回折で求めた結晶子サイズ（Lc）は、通常30nm以上、好ましくは50nm以上、特に好ましくは100nm以上である。灰分は、通常1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、特に好ましくは0.1重量%以下である。

黒鉛の表面を非晶質の炭素で被覆したものとして好ましいのは、X線回折における格子面（002面）のd値が0.335～0.338nmである黒鉛を核材とし、その表面に該核材よりもX線回折における格子面（002面）のd値が大きい炭素質材料が付着しており、かつ核材と核材よりもX線回折における格子面（002面）のd値が大きい炭素質材料との割合が重量比で99/1～80/20であるものである。これを用いると、高い容量で、かつ電解液と反応しにくい負極を製造することができる。

炭素質材料の粒径は、レーザー回折・散乱法によるメジアン径で、通常1μm以上、好ましくは3μm以上、より好ましくは5μm以上、最も好ましくは7μm以上であり、通常100μm以下、好ましくは50μm以下、より好ましくは40μm以下、最も好ましくは30μm以下である。

炭素質材料のBET法による比表面積は、通常0.3m²/g以上、好ましくは0.5m²/g以上、より好ましくは0.7m²/g以上、最も好ましくは0.8

m^2/g 以上であり、通常 $25.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $20.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、より好ましくは $15.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、最も好ましくは $10.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

また、炭素質材料は、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトルで分析し、 $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピーク P_A のピーク強度を I_A 、 $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピーク P_B のピーク強度を I_B とした場合、 I_B と I_A の比で表される R 値 ($= I_B / I_A$) が、 $0.01 \sim 0.7$ の範囲であるものが好ましい。また、 $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあるピークの半値幅が、 26 cm^{-1} 以下、特に 25 cm^{-1} 以下であるものが好ましい。

正極活物質としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムマンガン酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料などのリチウムを吸蔵・放出可能な材料が挙げられる。

活物質を結着する結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば、任意のものを使用することができる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム等の不飽和結合を有するポリマー及びその共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体等のアクリル酸系ポリマー及びその共重合体などが挙げられる。

電極中には、機械的強度や電気伝導度を高めるために増粘剤、導電材、充填剤などを含有させてもよい。

増粘剤としては、カルボキシルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、ガゼイン等が挙げられる。

導電材としては、銅またはニッケル等の金属材料、グラファイトまたはカーボンブラック等の炭素材料などが挙げられる。

電極の製造は、常法によればよい。例えば、負極または正極活物質に、結着剤、増粘剤、導電材、溶媒等を加えてスラリー化し、これを集電体に塗布、乾燥した

後に、プレスすることによって形成することができる。

負極活物質層の乾燥、プレス後の密度は、通常 1.45 g/cm^3 以上であり、好ましくは 1.55 g/cm^3 以上、特に好ましくは 1.60 g/cm^3 以上である。負極活物質層の密度が高いほど電池の容量が増加するので好ましい。また、正極活性層の乾燥、プレス後の密度は、通常 3.0 g/cm^3 以上である。正極活性層の密度が低すぎると電池の容量が不十分となる。

集電体としては各種のものが用いることができるが、通常は金属や合金が用いられる。負極の集電体としては、銅、ニッケル、ステンレス等が挙げられ、好ましいのは銅である。また、正極の集電体としては、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属またはその合金が挙げられ、好ましいのはアルミニウムまたはその合金である。

正極と負極の間には、短絡を防止するために多孔膜を介在させる。この場合、電解液は多孔膜に含浸させて用いる。多孔膜の材質や形状は、電解液に安定であり、かつ保液性に優れていれば、特に制限はなく、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シートまたは不織布等が好ましい。

本発明に係る電池に使用する電池の外装体の材質も任意であり、ニッケルメッキを施した鉄、ステンレス、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン等が用いられる。

<実施例>

以下、実施例を挙げて本発明の具体的態様を更に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例 1

[正極の製造]

リチウムニッケル複合酸化物 ($\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$) 90 重量%とポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5 重量%とアセチレンブラック 5 重量%とを混合し、N-メチルピロリドンを加えスラリー状にしたものをアルミニウムからなる集電体の両面に塗布・乾燥して正極を得た。

〔負極の製造〕

グラファイト粉末 90 重量%と PVdF 10 重量%とを混合し、N-メチルピロリドンを加えスラリー状にしたものを銅からなる集電体の片面に塗布・乾燥して負極を得た。

〔電解液の調合〕

LiPF_6 を 1.25 mol/L の割合で含有するエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒（混合体積比 1 : 3）100 重量部にビニレンカーボネート 2 重量部を加えたものをベース電解液とし、これに 1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネート 1 重量部を加えて電解液とした。

〔リチウム二次電池の製造〕

上記正極、負極、及び膜厚 $16\ \mu\text{m}$ 、空孔率 45%、平均孔径 $0.05\ \mu\text{m}$ のポリエチレン製 2 軸延伸多孔膜フィルムに、それぞれ前記電解液を塗布・含浸させた後、負極、セパレータ、正極、セパレータ、負極の順に積層した。こうして得られた電池要素を、まず PET フィルムで挟んだ後、アルミニウム層の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムに正極負極の端子を突設させつつ、真空封止してシート状のリチウム二次電池を作製した。さらに電極間の密着性を高めるためにシリコンゴム及びガラス板でシート状電池を挟んだ上で $0.35\ \text{kg}/\text{cm}^2$ で加圧した。図 1 に二次電池の概略断面図を示す。

〔容量評価〕

リチウムニッケル複合酸化物の 1 時間当たりの放電量を $180\ \text{mAh}/\text{g}$ とし、これと評価用リチウム二次電池の正極の活物質質量とから放電速度 1 C を求めてレート設定をした上で、0.2 C で 4.2 V まで充電した後、0.2 C で 3 V まで放電し、初期のフォーメーションを行った。ついで 0.5 C で 4.2 V まで充電した後、0.2 C で 3 V まで再度放電し、0.2 C 放電容量を求めた。なお充電時のカット電流は 0.05 C とした。

〔保存特性評価〕

容量評価試験の終了した電池を 0.5 C で 4.2 V まで充電した後、 85°C の恒温槽に 1 日間保存した後、ガスの発生量をエタノール浴に電池を漬けて浮力を

測定（アルキメデスの原理）して求めた。また保存後の容量劣化具合を評価するため、0.5Cで4.2Vまで充電した後に0.2Cで放電して保存後の0.2C放電容量を測定し、下記の計算式に従い容量回復率を求めた。結果を表1に示す。

$$\text{容量回復率 (\%)} = \frac{\text{保存後0.2C放電容量 (mAh/g)}}{\text{0.2C放電容量 (mAh/g)}}$$

実施例 2

1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネートの添加量を3重量部とした電解液を使用したこと以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の電池特性試験を実施した。結果を表1に示す。

実施例 3

1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネートの添加量を5重量部とした電解液を使用したこと以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の電池特性試験を実施した。結果を表1に示す。

参考例 1

LiPF₆を1.0mol/Lの割合で含有するエチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒（混合体積比1:1）100重量部に1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネート1重量部を加えたものを電解液として使用したこと以外は実施例1と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実施例1と同様の電池特性試験を実施した。

結果を表1に示す。

比較例 1

1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネートを添加しない電解液を

使用したこと以外は実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実施例 1 と同様の電池特性試験を実施した。結果を表 1 に示す。容量回復率が低く、しかもガスが大量に発生しており、保存特性が大幅に劣っていることがわかる。

比較例 2

添加剤として 1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネートの代わりに 1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートを添加した電解液を使用したこと以外は実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実施例 1 と同様の電池特性試験を実施した。結果を表 1 に示す。容量回復率において向上が見られるが、ガス発生を抑制する効果が不十分である。

実施例 4

〔正極の製造〕

リチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) 90 重量%とポリフッ化ビニリデン (PVdF) 5 重量%とアセチレンブラック 5 重量%とを混合し、N-メチルピロリドンを加えスラリー状にしたものをアルミニウムからなる集電体の両面に塗布・乾燥して正極を得た。

〔負極の製造〕

グラファイト粉末 87.4 重量%と PVdF 9.7 重量%とアセチレンブラック 2.9 重量%とを混合し、N-メチルピロリドンを加えスラリー状にしたものを銅からなる集電体の片面に塗布・乾燥して負極を得た。

〔電解液の調合〕

LiPF_6 を 1.25 mol/L の割合で含有するエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒 (混合体積比 1 : 3) 100 重量部にビニレンカーボネート 2 重量部を加えたものをベース電解液とし、これに 1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネート 1 重量部を加えて電解液とした。

〔リチウム二次電池の製造〕

上記正極、負極、及び膜厚 16 μm 、空孔率 45%、平均孔径 0.05 μm の

ポリエチレン製 2 軸延伸多孔膜フィルムに、それぞれ前記電解液を塗布・含浸させた後、負極、セパレータ、正極、セパレータ、負極の順に積層した。こうして得られた電池要素を、まず PET フィルムで挟んだ後、アルミニウム層の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムに正極負極の端子を突設させつつ、真空封止してシート状のリチウム二次電池を作製した。さらに電極間の密着性を高めるためにシリコンゴム及びガラス板でシート状電池を挟んだ上で 0.35 kg/cm^2 で加圧した。

〔容量評価〕

リチウムコバルト複合酸化物の 1 時間当たりの放電量を 138 mAh/g とし、これと評価用リチウム二次電池の正極の活物質質量とから放電速度 1 C を求めてレート設定をした上で、 0.2 C で 4.2 V まで充電した後、 0.2 C で 3 V まで放電し、初期のフォーメーションを行った。ついで 0.5 C で 4.2 V まで充電した後、 0.2 C で 3 V まで再度放電し、 0.2 C 放電容量を求めた。なお充電時のカット電流は 0.05 C とした。

〔保存特性評価〕

容量評価試験の終了した電池を 0.5 C で 4.2 V まで充電した後、 85°C の恒温槽に 1 日間保存した後、ガスの発生量をエタノール浴に電池を漬けて浮力を測定（アルキメデスの原理）して求めた。また保存後の容量劣化具合を評価するため、 0.5 C で 4.2 V まで充電した後に 0.2 C で放電して保存後の 0.2 C 放電容量を測定し、前記計算式に従い容量回復率を求めた。結果を表 1 に示す。

比較例 3

1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネートを添加しない電解液を使用したこと以外は実施例 4 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実施例 4 と同様の電池特性試験を実施した。結果を表 1 に示す。リチウムコバルト複合酸化物を正極活物質としているために、保存後のガス発生量は低いレベルにあるが、容量回復が不十分である。

表 1

	添加剤	添加量 重量部	正極	電解液組成	容量回復率 (%)	ガス発生量 (cc)
実施例 1	1, 2, 4-ブタントリオールト リメタンソルホネート	1	リチウムニッケル複 合酸化物	1. 25M LiPF ₆ /EC+EMC (1:3)+VC2%	83.0	0.19
実施例 2	1, 2, 4-ブタントリオールト リメタンソルホネート	3	リチウムニッケル複 合酸化物	1. 25M LiPF ₆ /EC+EMC (1:3)+VC2%	83.4	0.15
実施例 3	1, 2, 4-ブタントリオールト リメタンソルホネート	5	リチウムニッケル複 合酸化物	1. 25M LiPF ₆ /EC+EMC (1:3)+VC2%	82.9	0.13
参考例 1	1, 2, 4-ブタントリオールト リメタンソルホネート	1	リチウムニッケル複 合酸化物	1. 0M LiPF ₆ /EC+DEC (1:1)	84.2	0.20
比較例 1	なし	—	リチウムニッケル複 合酸化物	1. 25M LiPF ₆ /EC+EMC (1:3)+VC2%	80.6	0.79
比較例 2	1, 4-ブタンジオールジメタ ンスルホネート	1	リチウムニッケル複 合酸化物	1. 25M LiPF ₆ /EC+EMC (1:3)+VC2%	83.0	0.38
実施例 4	1, 2, 4-ブタントリオールト リメタンソルホネート	1	リチウムコバルト複 合酸化物	1. 25M LiPF ₆ /EC+EMC (1:3)+VC2%	81.7	0.06
比較例 3	なし	—	リチウムコバルト複 合酸化物	1. 25M LiPF ₆ /EC+EMC (1:3)+VC2%	77.8	0.11

実施例 5

LiPF₆を1mol/Lの割合で含有するエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒（混合体積比1：3）100重量部にビニレンカーボネート2重量部を加えたものに1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネート1重量部を加えて調合した電解液を使用した以外は実施例4と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実施例4と同様の容量評価試験を実施した。ついでこの電池を60℃の恒温槽に入れ、0.7Cで定電流充電し、4.25Vに到達したところで定電圧充電に切り替えた。7日間充電を行った後、電池をエタノール浴に漬けて浮力を測定し、浮力よりガスの発生量を算出した。結果を表2に示す。

比較例 4

添加剤として1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネートの代わりに1, 3-プロパンサルトンを追加した電解液を使用したこと以外は実施例5と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実施例4と同様の電池特性試験を実施した。結果を表2に示す。

比較例 5

1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネートを添加しない電解液を使用したこと以外は実施例5と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実施例4と同様の電池特性試験を実施した。結果を表2に示す。

表 2

	添加剤	添加量 重量部	正極	電解液組成	連続充電 7 日後 ガス発生量 (ml)
実施例 5	1, 2, 4-ブタントリオールト リメタンズルホネート	1	リチウムコバルト 複合酸化物	1M LiPF ₆ /EC+EMC (1:3)+VC2%	0.54
比較例 4	1, 3-プロパンサルトン	1	リチウムコバルト 複合酸化物	1M LiPF ₆ /EC+EMC (1:3)+VC2%	0.66
比較例 5	なし	—	リチウムコバルト 複合酸化物	1M' LiPF ₆ /EC+EMC (1:3)+VC2%	0.73

実施例 6

1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネート 1 重量部の代わりに 1, 4-ブタンジオールビス (2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート) 1 重量部を加えたこと以外は実施例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実施例 1 と同様の電池特性試験を実施した。結果を表 3 に示す。

実施例 7

1, 4-ブタンジオールビス (2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート) の添加量を 3 重量部とした電解液を使用したこと以外は実施例 6 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実施例 1 と同様の電池特性試験を実施した。結果を表 3 に示す。

実施例 8

1, 4-ブタンジオールビス (2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート) の添加量を 5 重量部とした電解液を使用したこと以外は実施例 6 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実施例 1 と同様の電池特性試験を実施した。結果を表 3 に示す。

参考例 2

参考例 1 において、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネート 1 重量部の代わりに 1, 4-ブタンジオールビス (2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート) 1 重量部を加えたこと以外は参考例 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実施例 1 と同様の電池特性試験を実施した。結果を表 3 に示す。

実施例 9

実施例 4 において、添加剤として 1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネート 1 重量部の代わりに 1, 4-ブタンジオールビス (2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート) 1 重量部を加えたこと以外は実施例 4 と同様にし

てリチウム二次電池を作製し、実施例 4 と同様の電池特性試験を行った。結果を表 3 に示す。

表 3

	添加剤	添加量 重量部	正極	電解液組成	容量回復率 (%)	ガス発生量 (cc)
実施例 6	1,4-ブタンジオールビス (2,2,2-トリフルオロエタ ンスルホネート)	1	リチウムニッケル複 合酸化物	1.25M LiPF ₆ /EC+EMC(1:3)+VC2%	83.4	0.20
実施例 7	1,4-ブタンジオールビス (2,2,2-トリフルオロエタ ンスルホネート)	3	リチウムニッケル複 合酸化物	1.25M LiPF ₆ /EC+EMC(1:3)+VC2%	82.7	0.20
実施例 8	1,4-ブタンジオールビス (2,2,2-トリフルオロエタ ンスルホネート)	5	リチウムニッケル複 合酸化物	1.25M LiPF ₆ /EC+EMC(1:3)+VC2%	82.4	0.17
参考例 2	1,4-ブタンジオールビス (2,2,2-トリフルオロエタ ンスルホネート)	1	リチウムニッケル複 合酸化物	1.0M LiPF ₆ /EC+DEC(1:1)	83.8	0.21
実施例 9	1,4-ブタンジオールビス (2,2,2-トリフルオロエタ ンスルホネート)	1	リチウムコバルト複 合酸化物	1.25M LiPF ₆ /EC+EMC(1:3)+VC2%	80.6	0.08

実施例 10

実施例 5 において、1, 2, 4-ブタントリオールトリメタンスルホネート 1 重量部の代わりに 1, 4-ブタンジオールビス(2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート) 1 重量部を加えたこと以外は実施例 5 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、実施例 4 と同様の電池特性試験を実施した。連続充電 7 日後のガス発生量は、0.46 ml であった。

実施例 11

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒（混合体積比 1 : 3）に LiPF_6 を 1 mol/L の割合で溶解したもの 100 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部を加えてベース電解液（I）とし、これにトリメチルシリルメタンスルホネート 1 重量部を加えて電解液とした。得られた電解液を用いて、実施例 4 と同様にしてリチウム二次電池を作製した。

〔容量評価〕

コバルト酸リチウムの 1 時間当たりの放電量を 140 mAh/g とし、これと評価用リチウム二次電池の正極の活物質質量とから放電速度 1 C を求めてレート設定をした上で、25℃の恒温槽中、0.2 C で 4.2 V まで充電した後、0.2 C で 3 V まで放電し、初期のフォーメーションを行った。ついで 0.7 C で 4.2 V まで充電した後、1 C で 3 V まで再度放電し、初期放電容量を求めた。なお充電時のカット電流は 0.05 C とした。

〔連続充電特性評価〕

（1）ガス発生量

容量評価試験の終了した電池を 60℃の恒温槽に入れ、0.7 C で定電流充電し、4.25 V に到達したところで定電圧充電に切り替えた。7 日間充電を行った後、電池をエタノール浴に漬けて浮力を測定し、浮力よりガスの発生量を算出した。

（2）回復 0.2 C 容量

連続充電後の容量劣化の程度を評価するため、ガス発生量を測定した後、まず

0.2 Cで3 Vまで放電し、次いで0.7 Cで4.2 Vまで充電し、さらに0.2 Cで放電して、この時の放電容量を測定した。この数値が大きいほど電池の劣化が少ないことを示している。

[サイクル特性評価]

容量評価試験の終了した電池を25℃の恒温槽中で0.7 Cで4.2 Vまで充電(カット電流0.05 C)した後、1 Cで3 Vまで放電する充放電を繰り返し、200サイクル後の1 C放電容量を測定し、下記の計算式に従い200サイクル後の容量維持率を求めた。この数値が大きいほど、充放電サイクルに伴う容量劣化が少ないことを示している。

$$200 \text{ サイクル後の容量維持率 (\%)} = \frac{200 \text{ サイクル後の放電容量 (mAh/g)}}{\text{初期放電容量 (mAh/g)}}$$

結果を表4に示す。

実施例12

ベース電解液(I) 102重量部に、トリメチルシリルメタンスルホネートを3重量部添加した電解液を用いて、実施例11と同様にしてリチウム二次電池を作製し、連続充電特性評価を行った。結果を表4に示す。

比較例6

ベース電解液(I) そのものを用いて、実施例11と同様にしてリチウム二次電池を作製し、連続充電特性評価、サイクル特性評価を行った。結果を表4に示す。

比較例7

ベース電解液(I) 102重量部に、メチルメタンスルホネート3重量部を添加した電解液を用いて、実施例11と同様にしてリチウム二次電池を作製し、連続充電特性評価を行った。結果を表4に示す。

表 4

	添加剤	添加量 重量部	電解液組成	連続充電 7 日後		200 サイクル後の 容量維持率 (%)
				ガス発生量 (ml)	回復 0.2C 容量 (mAh/g)	
実施例 11	トリメチルシリルメタ ンスルホネート	1	1M LiPF ₆ /EC+EMC (1:3)+VC2%	0.51	122.2	89.4
実施例 12	トリメチルシリルメタ ンスルホネート	3	1M LiPF ₆ /EC+EMC (1:3)+VC2%	0.44	120.9	—
比較例 6	なし	—	1M LiPF ₆ /EC+EMC (1:3)+VC2%	0.73	117.8	78.9
比較例 7	メチルメタンスルホネ ート	3	1M LiPF ₆ /EC+EMC (1:3)+VC2%	0.71	114.9	—

実施例 1 3

エチレンカーボネートとγ-ブチロラクトンとの混合溶媒（混合体積比 1 : 3）に LiPF_6 を 1 mol/L の割合で溶解したもの 100 重量部にビニレンカーボネート 2 重量部を加えてベース電解液（II）とし、これにトリメチルシリルメタンスルホネート 1 重量部を加えて電解液とした。

得られた電解液を用いて、実施例 1 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、サイクル特性評価を行った。結果を表 5 に示す。

実施例 1 4

ベース電解液（II） 102 重量部にトリメチルシリルメタンスルホネート 3 重量部とした電解液を使用したこと以外は実施例 1 3 と同様に行って、実施例 1 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、サイクル特性評価を行った。結果を表 5 に示す。

比較例 8

ベース電解液（II）そのものを用いて、実施例 1 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、サイクル特性評価を行った。結果を表 5 に示す。

比較例 9

ベース電解液（II） 102 重量部にメチルメタンスルホネート 1 重量部を添加した電解液を用いて、実施例 1 1 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、サイクル特性評価を行った。結果を表 5 に示す。

表 5

	添加剤	添加量 重量部	電解液組成	200 サイクル後の容量維持率 (%)
実施例 13	トリメチルシリルメ タンスルホネート	1	1M LiPF ₆ /EC+GBL(1:3)+VC2%	87.2
実施例 14	トリメチルシリルメ タンスルホネート	3	1M LiPF ₆ /EC+GBL(1:3)+VC2%	86.6
比較例 8	なし	—	1M LiPF ₆ /EC+GBL(1:3)+VC2%	82.5
比較例 9	メチルメタンスルホ ネート	1	1M LiPF ₆ /EC+GBL(1:3)+VC2%	84.5

実施例 15

〔電解液の調合〕

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒（混合体積比 1 : 3）に LiPF_6 を 1 mol/L の割合で溶解したものをベース電解液（I I I）とし、このベース電解液（I I I）100重量部に 1, 4-チオキサン-1, 1-ジオキシド 1重量部及びビニレンカーボネート 2重量部を加えて電解液とした。

得られた電解液を用いて、実施例 4 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、高温保存特性評価、連続充電特性評価を行った。

〔容量評価〕

コバルト酸リチウムの 1 時間当たりの放電量を 140 mAh/g とし、これと評価用リチウム二次電池の正極の活物質質量とから放電速度 1 C を求めてレート設定をした上で、 25°C の恒温槽中、0.2 C で 4.2 V まで充電した後、0.2 C で 3 V まで放電し、初期のフォーメーションを行った。ついで 0.7 C で 4.2 V まで充電した後、0.2 C で 3 V まで再度放電し、初期放電容量を求めた。なお充電時のカット電流は 0.05 C とした。

〔高温保存特性評価〕

容量評価試験の終了した電池を 25°C の恒温槽中で 0.7 C で 4.2 V まで充電（カット電流 0.05 C）した後、 85°C の恒温槽に 1 日間保存した。その後電池を充分冷却させた後に 25°C の恒温槽中、0.2 C で 3 V まで放電し、高温保存後の残存容量を求めた。ついで 0.7 C で 4.2 V まで充電（カット電流 0.05 C）した後、0.2 C で 3 V まで放電し、高温保存後の回復容量を測定した。下記の計算式に従い、高温保存後の残存容量維持率及び回復容量維持率を求めた。これらの数値が大きいほど、高温保存に伴う自己放電及び容量劣化が少ないことを示している。

$$\text{高温保存後の残存容量維持率 (\%)} = \frac{\text{高温保存後の残存容量}}{\text{初期放電容量}} \times 100$$

$$\text{高温保存後の回復容量維持率 (\%)} = \frac{\text{高温保存後の回復容量}}{\text{初期放電容量}} \times 100$$

〔連続充電特性評価〕

容量評価試験の終了した電池を60℃の恒温槽に入れ、0.7Cで定電流充電し、4.25Vに到達したところで定電圧充電に切り替えた。7日間充電を行った後、連続充電後の容量劣化の程度を評価するため、まず0.2Cで3Vまで放電し、次いで0.7Cで4.2Vまで充電し、さらに0.2Cで3Vまで放電して、この時の放電容量（回復容量）を測定し、下記の計算式に従い、連続充電後の回復容量維持率を求めた。この数値が大きいほど電池の劣化が少ないことを示している。

$$\text{連続充電7日後の回復容量維持率 (\%)} = \frac{\text{連続充電7日後の回復容量}}{\text{初期放電容量}} \times 100$$

結果を表6に示す。

実施例16

ベース電解液（III）100重量部に、1,4-チオキサン-1,1-ジオキシド1重量部及びビニレンカーボネート1重量部を添加した電解液を用いて、実施例15と同様にしてリチウム二次電池を作製し、高温保存特性評価、連続充電特性評価を行った。結果を表6に示す。

実施例17

ベース電解液（III）100重量部に、1,4-チオキサン-1,1-ジオキシド1重量部及びビニルエチレンカーボネート0.5重量部を添加した電解液を用いて、実施例15と同様にしてリチウム二次電池を作製し、高温保存特性評価、連続充電特性評価を行った。結果を表6に示す。

比較例 10

ベース電解液 (I I I) そのものを用いて、実施例 15 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、高温保存特性評価、連続充電特性評価を行った。結果を表 6 に示す。

比較例 11

ベース電解液 (I I I) 100 重量部に、1, 4-チオキサン-1, 1-ジオキシド 1 重量部を添加した電解液を用いて、実施例 15 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、高温保存特性評価、連続充電特性評価を行った。結果を表 6 に示す。

実施例 18

ベース電解液 (I I I) 100 重量部に、1, 4-チオキサン-1, 1-ジオキシド 3 重量部及びビニレンカーボネート 2 重量部を添加した電解液を用いて、実施例 15 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、高温保存特性評価、連続充電特性評価を行った。結果を表 6 に示す。

比較例 12

ベース電解液 (I I I) 100 重量部に、1, 4-チオキサン-1, 1-ジオキシド 3 重量部を添加した電解液を用いて、実施例 15 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、高温保存特性評価、連続充電特性評価を行った。結果を表 6 に示す。

実施例 19

ベース電解液 (I I I) 100 重量部に、1, 4-チオキサン-1, 1-ジオキシド 0.5 重量部及びビニレンカーボネート 2 重量部を添加した電解液を用いて、実施例 15 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、高温保存特性評価、連続充電特性評価を行った。結果を表 6 に示す。

比較例 13

ベース電解液 (III) 100 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部を添加した電解液を用いて、実施例 15 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、高温保存特性評価、連続充電特性評価を行った。結果を表 6 に示す。

実施例 20

エチレンカーボネート (EC) と γ-ブチロラクトン (GBL) との混合溶媒 (混合体積比 1 : 3) に LiPF_6 を 1 mol/L の割合で溶解したものをベース電解液 (IV) とし、このベース電解液 (IV) 100 重量部に 1, 4-チオキサン-1, 1-ジオキシド 1 重量部及びビニレンカーボネート 2 重量部を加えた電解液を用いて、実施例 15 と同様にしてリチウム二次電池を作製し、高温保存特性評価、連続充電特性評価を行った。結果を表 6 に示す。

表 6

	添加剤		不飽和カーボネート		電解液組成	高温保存後 残存容量 維持率(%)	高温保存後 回復容量 維持率(%)	連続充電7日 後回復容量維 持率(%)
	化合物	含有量 重量%	化合物	含有量 重量%				
実施例 15	1,4-チオキサン -1,1-ジオキシド	1	ビニレンカーボ ネート	2	1M LiPF ₆ /EC+EMC(1:3)	85.9	93.1	88.2
実施例 16	1,4-チオキサン -1,1-ジオキシド	1	ビニレンカーボ ネート	1	1M LiPF ₆ /EC+EMC(1:3)	86.3	92.1	89.0
実施例 17	1,4-チオキサン -1,1-ジオキシド	1	ビニルエチレン カーボネート	0.5	1M LiPF ₆ /EC+EMC(1:3)	86.0	91.1	87.7
比較例 10	なし	—	なし	—	1M LiPF ₆ /EC+EMC(1:3)	81.7	86.7	85.3
比較例 11	1,4-チオキサン -1,1-ジオキシド	1	なし	—	1M LiPF ₆ /EC+EMC(1:3)	82.3	88.6	85.2
実施例 18	1,4-チオキサン -1,1-ジオキシド	3	ビニレンカーボ ネート	2	1M LiPF ₆ /EC+EMC(1:3)	87.4	91.2	85.3
比較例 12	1,4-チオキサン -1,1-ジオキシド	3	なし	—	1M LiPF ₆ /EC+EMC(1:3)	81.2	86.7	62.7
実施例 19	1,4-チオキサン -1,1-ジオキシド	0.5	ビニレンカーボ ネート	2	1M LiPF ₆ /EC+EMC(1:3)	87.5	92.2	88.3
比較例 13	なし	—	ビニレンカーボ ネート	2	1M LiPF ₆ /EC+EMC(1:3)	81.7	88.2	81.8
実施例 20	1,4-チオキサン -1,1-ジオキシド	1	ビニレンカーボ ネート	2	1M LiPF ₆ /EC+GBL(1:3)	85.3	92.2	87.6

実施例 2 1

実施例 1 5 と同様の電解液を用いてリチウム二次電池を作製し、実施例 1 5 と同様の連続充電特性評価を実施した後、電池をエタノール浴に漬けて浮力を測定し、浮力よりガスの発生量を算出した。連続充電 7 日後のガス発生量は、0. 5 4 m l であった。

実施例 2 2

[負極の製造]

X線回折における格子面 (0 0 2 面) の d 値が 0. 3 3 6 n m、結晶子サイズ (L_c) が 6 5 2 n m、灰分が 0. 0 7 重量%、レーザー回折・散乱法によるメジアン径が 1 2 μ m、BET 法による比表面積が 7. 5 m²/g、アルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析から求めた R 値 ($= I_B / I_A$) が 0. 1 2、1 5 7 0 ~ 1 6 2 0 c m⁻¹ の範囲にあるピークの半値幅が 1 9. 9 c m⁻¹ である天然黒鉛粉末 9 4 重量部とポリフッ化ビニリデン 6 重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドンを加えスラリー状にした。このスラリーを厚さ 1 8 μ m の銅箔の片面に均一に塗布、乾燥した後、負極活性層の密度が 1. 5 g / c m³ になるようにプレスして負極とした。

[正極の製造]

L i C o O₂ 8 5 重量部、カーボンブラック 6 重量部とポリフッ化ビニリデン (呉羽化学社製、商品名「KF-1000」) 9 重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンを加えスラリー化し、これを厚さ 2 0 μ m のアルミニウム箔の両面に均一に塗布、乾燥した後、正極活性層の密度が 3. 0 g / c m³ になるようにプレスして正極とした。

[リチウム二次電池の製造]

上記の正極、負極、及びポリエチレン製のセパレーターを、負極、セパレーター、正極、セパレーター、負極の順に積層して電池要素を作製した。この電池要素をアルミニウム (厚さ 4 0 μ m) の両面を樹脂層で被覆したラミネートフィルムからなる袋内に正極負極の端子を突設させながら挿入した後、後述する電解液

を袋内に注入し、真空封止を行い、シート状電池を作製した。

[容量評価]

リチウム二次電池を、電極間の密着性を高めるためにガラス板で挟んだ状態で、25℃において、0.2Cに相当する定電流で4.2Vまで充電した後、0.2Cの定電流で3Vまで放電した。これを3サイクル行って電池を安定させ、4サイクル目は、0.5Cの定電流で4.2Vまで充電後、4.2Vの定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電を実施し、0.2Cの定電流で3Vまで放電して、初期放電容量を求めた。

[連続充電特性の評価]

容量評価試験の終了した電池を、エタノール浴中に浸して体積を測定した後、60℃において、0.5Cの定電流で定電流充電を行い、4.25Vに到達した後、定電圧充電に切り替え、1週間連続充電を行った。

電池を冷却させた後、エタノール浴中に浸して体積を測定し、連続充電の前後の体積変化から発生したガス量を求めた。

発生ガス量の測定後、25℃において0.2Cの定電流で3Vまで放電させ、連続充電試験後の残存容量を測定し、連続充電試験前の放電容量を100とした場合の連続充電後の残存容量を求めた。

[高温保存特性の評価]

容量評価試験の終了した電池を、0.5Cの定電流で4.2Vまで充電後、4.2Vの定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電し、その後、85℃で3日間保存した。電池を十分に冷却させた後、25℃において0.2Cの定電流で3Vまで放電させて保存試験後の残存容量を測定し、保存試験前の放電容量を100とした場合の保存後の残存容量を求めた。

[サイクル特性の評価]

容量評価試験の終了した電池を、25℃において、0.5Cの定電流で4.2Vまで充電後、4.2Vの定電圧で電流値が0.05Cになるまで充電し、1Cの定電流で3Vまで放電をするサイクル試験を実施した。サイクル試験前の放電容量を100とした場合の200サイクル後の放電容量を求めた。

〔電解液の調合〕

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）97 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部、N, N-ジメチルメタンスルホンアミド 1 重量部を加え、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

得られた電解液を用いて、リチウム二次電池を作成し、連続充電特性、高温保存特性、サイクル特性の評価を行った。連続充電特性、高温保存特性の評価結果を表 7 に示す。サイクル特性の評価結果を表 8 に示す。

参考例 3

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）99 重量部に、N, N-ジメチルメタンスルホンアミド 1 重量部を加え、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

得られた電解液を用いて、実施例 22 と同様にしてリチウム二次電池を作成し、連続充電特性、高温保存特性、サイクル特性の評価を行った。連続充電特性、高温保存特性の評価結果を表 7 に示す。サイクル特性の評価結果を表 8 に示す。

比較例 14

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）に十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル／リットルの割合となるように溶解した電解液を用いて、実施例 22 と同様にしてリチウム二次電池を作成し、連続充電特性、高温保存特性、サイクル特性の評価を行った。連続充電特性、高温保存特性の評価結果を表 7 に示す。サイクル特性の評価結果を表 8 に示す。

比較例 15

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）99 重量部に 1,1-スルホニルジイミダゾール 1 重量部を加え、次いで十分に乾燥

した LiPF_6 を 1.0 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いて、実施例 22 と同様にしてリチウム二次電池を作成し、連続充電特性、高温保存特性の評価を行った。結果を表 7 に示す。

比較例 16

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）98 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部を加え、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

この電解液を用いて、実施例 22 と同様にしてリチウム二次電池を作成し、連続充電特性、高温保存特性、サイクル特性の評価を行った。連続充電特性、高温保存特性の評価結果を表 7 に示す。サイクル特性の評価結果を表 8 に示す。

比較例 17

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）97 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部、1,1-スルホニルジイミダゾール 1 重量部を加え、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

この電解液を用いて、実施例 22 と同様にしてリチウム二次電池を作成し、連続充電特性、高温保存特性の評価を行った。結果を表 7 に示す。

比較例 18

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）97 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部と 1-p-トリルスルホニルピロール 1 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

この電解液を用いて、実施例 22 と同様にしてリチウム二次電池を作成し、連続充電特性、高温保存特性の評価を行った。結果を表 7 に示す。

実施例 2 3

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）
97.5 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部、N, N-ジメチルメタンスルホンアミド 0.5 重量部を加え、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

この電解液を用いて、実施例 2 2 と同様にしてリチウム二次電池を作成し、連続充電特性、高温保存特性の評価を行った。結果を表 7 に示す。

実施例 2 4

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）
97.5 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部、N, N-ジメチルエタンスルホンアミド 0.5 重量部を加え、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

この電解液を用いて、実施例 2 2 と同様にしてリチウム二次電池を作成し、連続充電特性、高温保存特性の評価を行った。結果を表 7 に示す。

実施例 2 5

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）
97.5 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部、N, N-ジブチルベンゼンスルホンアミド 0.5 重量部を加え、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

この電解液を用いて、実施例 2 2 と同様にしてリチウム二次電池を作成し、連続充電特性、高温保存特性の評価を行った。結果を表 7 に示す。

表 7

	添加剤		不飽和カーボネート		発生ガス量 (ml)	連続充電後の 残存容量(%)	保存後の残存 容量(%)
	化合物	含有量 重量部	化合物	含有量 重量部			
実施例 22	N,N-ジメチルメタン スルホンアミド	1	ビニレンカーボネート	2	0.43	94	80
参考例 3	N,N-ジメチルメタン スルホンアミド	1	なし	—	0.34	90	73
比較例 14	—	—	なし	—	0.41	88	69
比較例 15	1,1'-スルホニルジイ ミダゾール	1	なし	—	0.25	79	65
比較例 16	—	—	ビニレンカーボネート	2	0.67	84	75
比較例 17	1,1'-スルホニルジイ ミダゾール	1	ビニレンカーボネート	2	0.53	85	72
比較例 18	1-p-トリルスルホニ ルピロール	1	ビニレンカーボネート	2	0.56	46	67
実施例 23	N,N-ジメチルメタン スルホンアミド	0.5	ビニレンカーボネート	2	0.39	96	81
実施例 24	N,N-ジメチルエタン スルホンアミド	0.5	ビニレンカーボネート	2	0.44	92	80
実施例 25	N,N-ジブチルベンゼ ンスルホンアミド	0.5	ビニレンカーボネート	2	0.50	98	81

表 8

	200 サイクル後の放電容量 (%)
実施例 22	90
参考例 3	82
比較例 14	80
比較例 16	90

実施例 26

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）95 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部とフルオロベンゼン 3 重量部とを添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

この電解液を用いて、実施例 22 と同様にしてリチウム二次電池を製造した。

比較例 19

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）に十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてシート状電池を作製した。

比較例 20

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）98 重量部に、ビニレンカーボネート 2 重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を 1.0 モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例 26 と同様にしてシート状電池を作製した。

比較例 21

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比 3 : 7）

93重量部に、ビニレンカーボネート2重量部とリン酸トリメチル5重量部とを添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例26と同様にしてシート状電池を作製した。

実施例27

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比3：7）95重量部に、ビニレンカーボネート2重量部とフルオロベンゼン3重量部とを添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル／リットル、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を0.1モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例26と同様にしてシート状電池を作製した。

実施例28

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比3：7）94重量部に、ビニレンカーボネート2重量部、フルオロベンゼン3重量部及びシクロヘキシルベンゼン1重量部を添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例26と同様にしてシート状電池を作製した。

比較例22

エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比3：7）97重量部に、ビニレンカーボネート2重量部とシクロヘキシルベンゼン1重量部とを添加し、次いで十分に乾燥した LiPF_6 を1.0モル／リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例26と同様にしてシート状電池を作製した。

実施例29

実施例26において、プレス機により負極層の密度を 1.5 g/cm^3 にプレス

したものを直径12.5mmの円盤状に打ち抜いて負極とした。正極としては、実施例26で調製した正極活物質含有スラリーを正極集電体である厚さ20 μ mのアルミニウム箔の片面に均一に塗布、乾燥後、プレス機により正極層の密度が3.0g/cm³になるようにプレスし、直径12.5mmの円盤状に打ち抜いたものを用いた。

乾燥アルゴン雰囲気下、エチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンとの混合物（容量比3：7）91重量部に、ビニレンカーボネート1重量部、ビニルエチレンカーボネート1重量部およびフルオロベンゼン7重量部を添加し、次いで十分に乾燥したLiBF₄を1.5モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。

正極導電体を兼ねるステンレス鋼製の缶体に電解液を含浸させた正極を収容し、その上に電解液を含浸させたポリエチレン製のセパレーターを介して電解液を含浸させた負極を載置した。この缶体と負極導電体を兼ねる封口板とを、絶縁用のガasketを介してかしめて密封することにより、コイン型電池を作製した。ここで電池部材への電解液の含浸は各部材を電解液に2分間浸漬することより行った。

比較例23

エチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンとの混合物（容量比3：7）98重量部に、ビニレンカーボネート1重量部とビニルエチレンカーボネート1重量部とを添加し、次いでLiBF₄を1.5モル/リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例29と同様にしてコイン型電池を作製した。

比較例24

エチレンカーボネートと γ -ブチロラクトンとエチルメチルカーボネートとの混合物（容量比3：5：2）98重量部に、ビニレンカーボネート1重量部とビニルエチレンカーボネート1重量部とを添加し、次いでLiBF₄を1.5モル/

リットルの割合となるように溶解して電解液とした。この電解液を用いた以外は、実施例 29 と同様にしてコイン型電池を作製した。

〔電池の評価〕

実施例 26～28 及び比較例 19～22 の電池を、電極間の密着性を高めるためにガラス板で挟んだ状態で、25℃において0.2Cに相当する定電流で充電終止電圧4.2V、放電終止電圧3Vで充放電を3サイクル行って安定させ、4サイクル目を0.5Cに相当する電流で充電終止電圧4.2Vまで充電し、充電電流値が0.05Cに相当する電流値になるまで充電を行う4.2V一定電流定電圧充電（CCCV充電）（0.05Cカット）後、0.2Cに相当する定電流値で3V放電を行った。さらに、60℃、4.2V－CCCVの連続充電を2週間実施した。

60℃、4.2V－CCCVの連続充電試験の前後で、シート状電池をエタノール浴中に浸して、浮力の変化から発生したガス量を求めた。

また、実施例 26、27 と比較例 19～21 の電池については、浮力の測定後、25℃において0.2Cの定電流で放電終止電圧3Vまで放電させて連続充電試験後の残存容量を測定した。

次いで、4.2V－CCCV（0.05Cカット）充電、0.2Cの定電流で放電終止電圧3Vで放電後、同様のCCCV条件で充電し、1.5Cに相当する電流値で3Vまで放電させ高負荷放電特性を測定した。ここで、1Cとは1時間で満充電できる電流値を表し、1.5Cとはその1.5倍の電流値を表す。

発生ガス量、連続充電前の放電容量を100とした場合の連続充電後の残存容量、および高負荷放電時の容量を表9に示す。

表 9

	発生ガス量 (ml)	残存容量 (%)	高負荷放電容量 (%)
実施例 26	0.38	93.4	80.4
比較例 19	0.53	86.3	79.1
比較例 20	0.92	91.5	75.8
比較例 21	0.61	91.5	23.9
実施例 27	0.32	93.7	81.7
実施例 28	1.18	—	—
比較例 22	1.57	—	—

実施例 29 及び比較例 23、24 の電池について、25℃において、0.5mA の定電流で充電終止電圧 4.2V、放電終止電圧 3V で充放電を 3 サイクル行って安定させ、0.7C に相当する電流で充電終止電圧 4.2V まで充電し、充電電流値が 0.05C に相当する電流値になるまで充電を行う 4.2V-CCC V (0.05C カット) 充電後、1C に相当する電流値で放電終止電圧 3V まで放電を行うサイクル試験を実施した。サイクル試験の 4 サイクル目の放電容量を 100 とした場合の 50 サイクル目の容量を表 10 に示す。

表 10

	50 サイクル後の容量 (%)
実施例 29	91.2
比較例 23	充電不能
比較例 24	87.3

また、50 サイクル後の電池内部のガス量 (メタン、エタン、エチレン、CO、CO₂ の発生量の合計) をガスクロマトグラフィーにより測定したところ、比較例 24 の電池のガス量を 100 とした場合、実施例 29 の電池のガス量は 77 であった。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、

2002年3月8日出願の日本特許出願（特願2002-063545）、
2002年3月8日出願の日本特許出願（特願2002-063547）、
2002年8月21日出願の日本特許出願（特願2002-240382）、
2002年10月10日出願の日本特許出願（特願2002-297359）、
2003年1月9日出願の日本特許出願（特願2003-003268）、
2003年2月6日出願の日本特許出願（特願2003-029983）、
に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

<産業上の利用可能性>

本発明によれば、高容量で、保存特性、負荷特性、並びに二次電池の場合にはサイクル特性及び連続充電特性に優れ、また、ガス発生量の少ない電池を作製することができ、非水系電解液電池の小型化、高性能化を達成することができる。

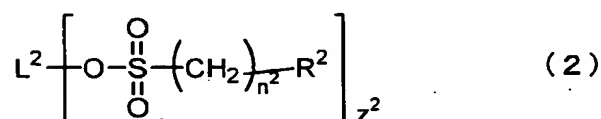
請 求 の 範 囲

1. リチウム塩が非水系有機溶媒に溶解されてなる非水系電解液において、非水系有機溶媒が、酸無水物及び不飽和結合を有する炭酸エステルから選ばれる少なくとも1種の化合物、並びに、[A]及び[B]から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有することを特徴とする非水系電解液。

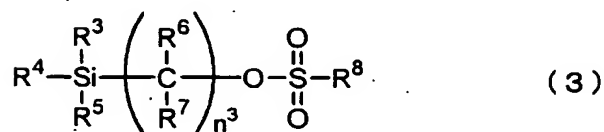
[A]: 下記(1)式～(5)式のいずれかで表されるスルホン化合物。



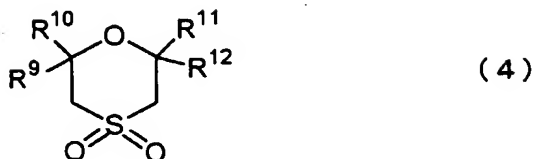
(式中、 L^1 は炭素原子と水素原子から構成された Z^1 価の連結基を表し、 R^1 は炭化水素基を表し、 Z^1 は3以上の整数である。)



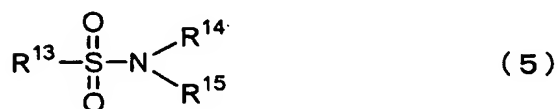
(式中、 L^2 は炭素原子と水素原子から構成された Z^2 価の連結基を表し、 R^2 はフッ素置換された脂肪族飽和炭化水素基を表し、 n^2 は1以上の整数、 Z^2 は2以上の整数である。)



(式中、 $R^3 \sim R^7$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基、 R^8 は炭素数1～8の炭化水素基、 n^3 は0～4の整数を表す。)



(式中、 $R^9 \sim R^{12}$ はそれぞれ独立して水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を表す。なお、 R^9 と R^{10} 、 R^{11} と R^{12} は、それぞれ互いに結合して環を形成していてもよく、また R^{10} と R^{11} も互いに結合してもよい。)



(式中、 $R^{13} \sim R^{15}$ はそれぞれ独立して、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数1～12のアルキル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数2～12のアルケニル基、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数6～12のアリール基又はフッ素原子で置換されていてもよい炭素数7～12のアラルキル基を表す、なお、 R^{14} と R^{15} は結合して含窒素脂肪族環を形成してもよく、 R^{13} と R^{14} は結合して環状構造を形成してもよい。)

[B]: 炭素数9以下のフッ素含有芳香族化合物。

2. [A] 及び [B] から選ばれる化合物の全含有量が、非水系電解液の0.01～15重量%を占めることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の非水系電解液。

3. [A] 及び [B] から選ばれる化合物の全含有量が、非水系電解液の0.01～10重量%を占めることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の非水系電解液。

4. [A] 及び [B] から選ばれる化合物の全含有量が、非水系電解液の

0.01～5重量%であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の非水系電解液。

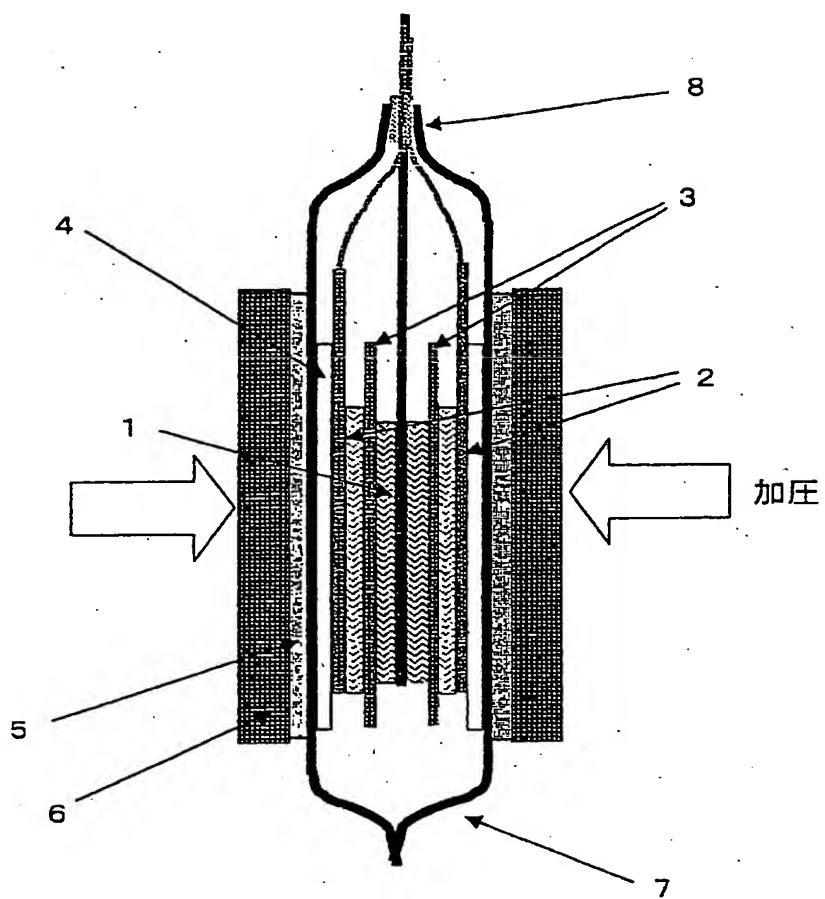
5. 不飽和結合を有する環状炭酸エステルを含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の非水系電解液。

6. 不飽和結合を有する環状炭酸エステルを0.01～10重量%含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の非水系電解液。

7. 不飽和結合を有する環状炭酸エステルを0.01～8重量%含有することを特徴とする請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の非水系電解液。

8. 請求の範囲第1項～第7項のいずれか1項に記載の非水系電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M10/40, H01M6/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2003-163032 A (Samsung SDI Kabushiki Kaisha), 06 June, 2003 (06.06.03), Claims 5 to 8; example 1 (Family: none)	1-8
X	JP 2001-043895 A (Ube Industries, Ltd.), 16 February, 2001 (16.02.01), Claims 3, 13; examples 14, 16 & CN 1277468 A	1-8
Y	JP 2002-033127 A (Merck Patent GmbH.), 31 January, 2002 (31.01.02), Claims 3 to 8; Par. No. [0044] & EP 1162682 A1 & US 2002/12850 A1	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not	understand the principle or theory underlying the invention
"E" considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
earlier document but published on or after the international filing	considered novel or cannot be considered to involve an inventive
date	step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be
cited to establish the publication date of another citation or other	considered to involve an inventive step when the document is
special reason (as specified)	combined with one or more other such documents, such
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other	combination being obvious to a person skilled in the art
means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later	
than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
08 July, 2003 (08.07.03)

Date of mailing of the international search report
22 July, 2003 (22.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02741

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	JP 2002-134170 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 10 May, 2002 (10.05.02), Claim 2; Par. Nos. [0008], [0040] (Family: none)	1-8
Y	JP 2002-008718 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 11 January, 2002 (11.01.02), Claims 1, 4, 5 (Family: none)	1-8
Y	JP 2001-057236 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 27 February, 2001 (27.02.01), Claims 1 to 4 (Family: none)	1-8
Y	JP 11-329496 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 30 November, 1999 (30.11.99), Claims 1 to 4, 6; Par. No. [0031] (Family: none)	1-8
P, A	JP 2002-359001 A (Samsung SDI Kabushiki Kaisha), 13 December, 2002 (13.12.02), (Family: none)	1-8
P, A	JP 2002-280063 A (Sony Corp.), 27 September, 2002 (27.09.02), (Family: none)	1-8

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/02741

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01M 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01M 10/40, H01M 6/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
E, X	JP 2003-163032 A (三星エスディアイ株式会社), 2003. 06. 06, 請求項5-8, 実施例1 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2001-043895 A (宇部興産株式会社), 200 1. 02. 16, 請求項3, 13, 実施例14, 16 & CN 1277468 A	1-8
Y	JP 2002-033127 A (メルク パテント ゲゼルシャ フト ミット シュレンクテル ハフツング), 2002. 01.	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 07. 03

国際調査報告の発送日

22.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

天野 斉

天野 斉

4X 9151

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	31, 請求項3-8, 【0044】 & EP 1162682 A 1 & US 2002/12850 A1	
P, Y	JP 2002-134170 A (松下電器産業株式会社), 20 02. 05. 10, 請求項2, 【0008】, 【0040】 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2002-008718 A (三井化学株式会社), 200 2. 01. 11, 請求項1, 4, 5 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 2001-057236 A (三井化学株式会社), 200 1. 02. 27, 請求項1-4 (ファミリーなし)	1-8
Y	JP 11-329496 A (三井化学株式会社), 1999. 1 1. 30, 請求項1-4, 6, 【0031】 (ファミリーなし)	1-8
P, A	JP 2002-359001 A (三星エスディアイ株式会社), 2002. 12. 13 (ファミリーなし)	1-8
P, A	JP 2002-280063 A (ソニー株式会社), 2002. 09. 27 (ファミリーなし)	1-8

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.